

Über die Herstellung
und Spaltung aliphatischer und
aromatischer Trichlormethylcarbinole

von
József Juhász
aus
Nyirbogdány/Ungarn

1969

1970 ~~12~~ 39



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Über die Herstellung und Spaltung aliphatischer und aromatischer Trichlormethylcarbinole

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

József Juhász

aus

Nyírbogdány/Ungarn

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität
Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 26. November 1969

Dekan: Universitätsprofessor Dr. F. Tichy

1. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

2. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H.J. Bestmann

Die vorgelegte Arbeit wurde unter Leitung von
Herrn Professor Dr. G. H e s s e im Fluorkohlenwasserstoff-
Laboratorium der Chemischen Fabrik von Heyden, Regensburg,
vom Mai 1965 bis Dezember 1968 durchgeführt.

Herrn Professor Dr. Gerhard Hesse

bin ich für die Stellung des Themas sowie für die wertvollen
Ratschläge und für seine fördernde Unterstützung bei der
Durchführung der Arbeit zu grösstem Dank verpflichtet.

Herrn Direktor Dr. Otto Wiedemann

Vorsitzender des Vorstandes der Chemischen Fabrik von Heyden
Aktiengesellschaft bin ich für die grosszügige Förderung dieser
Arbeit zu Dank verpflichtet.

INHALTSVERZEICHNIS

<u>EINLEITUNG</u>	2
1.1 Das Trichlormethylcarbinol (TMC); Konstitution, Historisches und Eigenschaften	2
1.2 Verwendung	3
1.3 Problemstellung	4
 <u>HAUPTTEIL</u>	 5
2.1 <u>THEORETISCHER TEIL</u>	5
2.1.1 Die Methode der Trihalogencarbinolsynthesen.....	5
2.1.1.1 Herstellung durch Aldolkondensation	6
2.1.1.2 Verfahren nach Grignardsynthesen	7
2.1.1.3 Reduktion der α -Trihalogencarbonylverbindungen	8
2.1.1.4 Kondensation mit Haloform	8
2.1.2 Kondensation mit Haloform in flüssigem Ammoniak	9
2.1.2.1 Einfluß der Chloroformmenge auf die Reaktion	10
2.1.2.2 Einfluß der Basenmenge auf die Reaktion	11
2.1.2.3 Einfluß der Lösungsvermittler auf die Reaktion	11
2.1.2.4 Andere Katalysatoren und Zusätze	13
2.1.2.5 Optimale Reaktionsbedingungen	13
2.1.3 Darstellung von aromatischen Trichlormethylcarbinolen	14
2.1.3.1 Isolierung, Reinigung und Identifizierung der aromatischen Trichlormethylcarbinole	18
2.1.4 Darstellung von aliphatischen Trichlormethylcarbinolen	19
2.1.4.1 Isolierung, Reinigung und Identifizierung der aliphatischen Trichlormethylcarbinole	22
2.1.5 Reaktionsmechanismus	22
2.1.6 Zusammenfassung der Darstellung der aromatischen und aliphatischen Trichlormethylcarbinole	23
2.1.7 Die Spaltung der Trichlormethylcarbinole, Rückblick, Allgemeines	24
2.1.7.1 Einwirkung von Alkalien auf die Trichlormethylcarbinole .	25

2.1.7.2	Einwirkung der starken Säuren auf die Trichlormethylcarbinole	27
2.1.7.3	Einwirkung von Wasser auf die Trichlormethylcarbinole ...	27
2.1.8	Spaltung von aromatischen Trichlormethylcarbinolen mit Silberacetat	28
2.1.8.1	Einfluß von Lösungsmitteln, die organische Kationen-Bildung begünstigen, auf die Trichlormethylcarbinol-Spaltung	29
2.1.8.2	Einfluß von Katalysatoren auf die Trichlormethylcarbinol-Spaltung	31
2.1.8.2.1	Spaltung von Trichlormethylphenylcarbinol (I).....	34
2.1.8.2.2	Spaltung von Trichlormethyl-4-methoxyphenylcarbinol (VIII)	34
2.1.8.2.3	Spaltung von Trichlormethyl-4-dimethylaminophenylcarbinol (XI)	34
2.1.8.3	Dünnschichtchromatographie der entstandenen Produkte aus der Hydrolyse von aromatischen Trichlormethylcarbinolen..	34
2.1.9	Spaltung von aliphatischen Trichlormethylcarbinolen mit Silberacetat	39
2.1.9.1	Spaltung der Trichlormethylcarbinole aus 1,1-Dimethoxy-3-butanon (XXVIII) und 1-Diäthylamino-3-butanon (XXIX) ..	40
2.1.9.2	Spaltung von 1-Trichlor-3-methyl-butanol-(2) (XIX).....	42
2.1.9.3	Spaltung von 1-Trichlormethyl-3-äthylpentanol-(2) (XX) ..	42
2.1.10	Theorie der Glyoxalbildung aus Trichlormethylcarbinol	42
2.1.10.1	Reaktionsmechanismus bei Umlagerungsreaktionen	46
2.1.11	Präparative Arbeiten über den Nachweis des Reaktionsmechanismus von Trichlormethylcarbinol $\rightarrow$ Glyoxal	49

2.2.1	Allgemeine Vorschrift für die Kondensation von aliphatischen und aromatischen Aldehyden mit Chloroform in flüssigem Ammoniak	56
2.2.2	Herstellung von aromatischen Trichlormethylcarbinolen	58
2.2.2.1	1,1,1-Trichlor-2-phenyl-äthanol (I)	58
2.2.2.2	1,1,1-Trichlor-2-(4-methylphenyl)-äthanol (II)	59
2.2.2.3	1,1,1-Trichlor-2-(4-isopropylphenyl)-äthanol (III)	60
2.2.2.4	1,1,1-Trichlor-2-(2-chlorphenyl)-äthanol (IV)	60
2.2.2.5	1,1,1-Trichlor-2-(3-chlorphenyl)-äthanol (V)	60
2.2.2.6	1,1,1-Trichlor-2-(4-chlorphenyl)-äthanol (VI)	61
2.2.2.7	1,1,1-Trichlor-2-(2-methoxyphenyl)-äthanol (VII)	62
2.2.2.8	1,1,1-Trichlor-2-(4-methoxyphenyl)-äthanol (VIII)	63
2.2.2.9	1,1,1-Trichlor-2-(2,4-dimethoxyphenyl)-äthanol (IX)	64
2.2.2.10	1,1,1-Trichlor-2-(3,4-methyldioxyphenyl)-äthanol (X) .	64
2.2.2.11	1,1,1-Trichlor-2-(4-dimethylaminophenyl)-äthanol (XI) ..	64
2.2.2.12	1,1,1-Trichlor-2-(3-Hydroxyphenyl)-äthanol (XII)	65
2.2.2.13	1,1,1-Trichlor-2-(4-Hydroxyphenyl)-äthanol-diacetat (XLIV)	66
2.2.2.14	1,1,1-Trichlor-2-(3-nitrophenyl)-äthanol (XIV)	66
2.2.2.15	1,1,1-Trichlor-2-(4-nitrophenyl)-äthanol (XV)	66
2.2.2.16	1,1,1-Trichlor-2-methyl-2-(4-methoxyphenyl)-äthanol (LVIII)	67
2.2.3	Herstellung von aliphatischen Trichlormethylcarbinolen	67
2.2.3.1	1,1,1-Trichlor-propanol-(2) (XVI) aus Acetaldehyd	67
2.2.3.2	1,1,1-Trichlor-butanol-(2) (XVII) aus Propionaldehyd ...	67
2.2.3.3	1,1,1-Trichlor-pentanol-(2) (XVIII) aus Butyraldehyd ...	68
2.2.3.4	1,1,1-Trichlor-3-methylbutanol-(2) (XIX) aus Isobutyraldehyd	68
2.2.3.5	1,1,1-Trichlor-3-äthylpentanol-(2) (XX) aus 2-Äthylbutyraldehyd	69
2.2.3.6	1,1,1-Trichlor-hexanol-(2) (XXI) aus Valeraldehyd	69
2.2.3.7	1,1,1-Trichlor-3-methylpentanol-(2) (XXII) aus Isovaleraldehyd	69
2.2.3.8	1,1,1-Trichlor-heptanol-(2) (XXIII) aus Capronaldehyd ..	70
2.2.3.9	1,1,1-Trichlor-3-äthylheptanol-(2) (XXIV) aus 2-Äthylcapronaldehyd	70
2.2.3.10	1,1,1-Trichlor-2-methyl-4-diäthylaminobutanol-(2) (XXIX) aus 1-Diäthylamino-3-butanon	70
2.2.3.11	1,1,1-Trichlor-2-methyl-4-dimethoxybutanol-(2) (XXVIII) aus 1,1-Dimethoxy-3-butanon	70

2.2.4	Spaltung der aromatischen Trichlormethylcarbinole mit Ag^+ , Wasser und Essigsäure	71
2.2.4.1	Mandelsäure (XXV) aus 1,1,1-Trichlor-2-phenyl-äthanol ..	71
2.2.4.2	Chinoxalin des 3-Hydroxyphenylglyoxals (XLIX)	72
2.2.4.3	4-Hydroxyphenylglyoxalhalbhydrat (I) aus 1,1,1-Trichlor- 2-(4-hydroxyphenyl)-äthanol	72
2.2.4.4	4-Methoxyphenylglyoxalhalbhydrat (XXVI) aus 1,1,1-Tri- chlor-2-(4-methoxyphenyl)-äthanol (VIII)	72
2.2.4.5	4-Dimethylaminophenylglyoxalhalbhydrat (XXVII) aus 1,1,1- Trichlor-2-(4-dimethylaminophenyl)-äthanol (XI)	73
2.2.4.6	3,4-Methylenedioxyphenylglyoxalhydrat (LIV) aus 1,1,1- Trichlor-2-(3,4-methylenedioxyphenyl)-äthanol (X)	74
2.2.4.7	2,4-Dimethoxyphenylglyoxalhalbhydrat (LVI) aus 1,1,1- Trichlor-2-(2,4-dimethoxyphenyl)-äthanol (IX)	74
2.2.4.8	1-Methyl-2-(4-methoxyphenyl)-diketon (LIX) aus 1,1,1- Trichlor-2-methyl-2-(4-methoxyphenyl)-äthanol (LVIII) ..	75
2.2.5	Spaltung der aliphatischen Trichlormethylcarbinole mit Ag^+ , Wasser und Essigsäure	75
2.2.5.1	2-Hydroxyisovaleriansäure (LXI) und Isopropylglyoxal- bis-2,4-dinitro-phenylhydrazon (LXII) aus 1,1,1-Tri- chlor-3-methylbutanol-(2) (XIX)	75
2.2.5.2	2-Hydroxy-3,3-diäthylpropionsäure (LXIV) und 2-Äthyl- propylglyoxal-bis-2,4-dinitrophenylhydrazon (LXV) aus 1,1,1-Trichlor-3-äthyl-pentanol-(2) (XX)	76
2.2.6	Präparative Arbeiten	77
2.2.6.1	4-Methoxyphenyl-acetaldehyddimethylacetal und -diacetat aus 4-Methoxystyrol, $\text{Pb}(\text{oAc})_4$, Methanol bzw. Eisessig ..	77
2.2.6.2	Chlorierungsprodukte des 4-Methoxyphenylacetaldehyddi- methylacetals	77
2.2.6.3	4-Methoxybenzalchlorid	78
2.2.6.4	1,1-Dichlor-1-fluor-2,2-(4-methoxyphenyl)-äthanol (LXVI)	78

3. <u>ANALYTISCHER TEIL</u>	80
3.1 Elementar-Analysen	80
3.2 IR-Spektren von Trichlormethylcarbinolen und Glyoxalen ..	80
4. <u>ZUSAMMENFASSUNG</u>	85
5. <u>LITERATURVERZEICHNIS</u>	86
6. <u>LEBENS LAUF</u>	

In der vorliegenden Arbeit wird die Herstellung und Spaltung von aliphatischen und aromatischen Trichlormethylcarbinolen untersucht.

Die 4 meistangewandten Darstellungsmethoden für Trichlormethylcarbinole werden diskutiert.

Die von Viehe und Mitarb.²¹⁾ beschriebene Methode der Kondensation von Chloroform mit Carbonylverbindungen in flüssigem Ammoniak wird auf aliphatische und aromatische Aldehyde ausgedehnt. Der Einfluß von Chloroform, Katalysator und Lösungsvermittler auf die Kondensation wird untersucht und die optimalen Reaktionsbedingungen festgelegt.

Die Spaltung von aliphatischen und aromatischen Trichlormethylcarbinolen mit Alkalien, Wasser bzw. Säuren wird erörtert.

Der Einfluß von Katalysatoren und Lösungsmitteln bei der Spaltung von Trichlormethylcarbinolen mit Wasser bzw. Säuren wird untersucht. Die entstandenen Glyoxale und α -Hydroxy-carbonsäuren werden dünnschichtchromatographisch isoliert und charakterisiert. Auf den Reaktionsmechanismus der Glyoxalbildung wird näher eingegangen und diese durch Spaltung von markierten Trichlormethylcarbinolen gedeutet.

1. EINLEITUNG

1.1 Das Trichlormethylcarbinol (TMC); Konstitution, Historisches und Eigenschaften.

Trichlormethylcarbinole sind Verbindungen, bei denen sich an einem gesättigten C-Atom (Carbinol-Kohlenstoff) ein OH, ein Trichlormethyl, zwei H, Alkyl- oder Aryl-Gruppen befinden. Dies wird durch folgende Strukturformel dargestellt:



R u. R = H, Alkyl oder Aryl

X = Cl.

Aliphatische Trichlormethylcarbinole wurden synthetisch schon im Jahre 1881 von Garzarolli-Thurnlackh¹⁾ aus Zinkdimethyl und Chloral mit anschliessender Zersetzung des Additionsproduktes in Wasser hergestellt. Im gleichen Jahre gelang es C. Willgerodt²⁾, durch Kondensation von Chloroform mit Aceton in alkalischem Medium das 1.1.1-Trichlor-2-methylpropanol-(2) (Acetonchloroform) mit ca. 10 % Ausbeute zu erhalten. Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen gelang es A.G. Fishburn und Mitarbeitern³⁾, die Ausbeute auf 25 % zu erhöhen.

Aufgrund pharmazeutischen Interesses an dieser Verbindung (s.1.2) wurden neue Wege zur Gewinnung dieses Produktes gesucht. Jocić⁴⁾ und E. Victoria⁹⁶⁾ berichteten, daß Umsetzungen von Grignardverbindungen mit Chloral ebenfalls zur Bildung sekundärer w.w.w-Trichloralkohole führten. Diese Verfahren wurden später von P. Hébert⁵⁾ vervollständigt und auch auf die Herstellung aromatischer Trichlormethylcarbinole ausgedehnt. Aromatische Trichlormethylcarbinole wurden zuerst von Boessneck⁶⁾ beschrieben. A. Dinesmann⁷⁾ gelang es, durch Aldolkondensation mit Aluminiumchlorid-Katalysator Trichlormethylphenylcarbinol mit 55 % Ausbeute zu erhalten.

Die Entwicklung auf diesem Gebiet dauert bis heute an, worüber unter 2.1.1 berichtet wird. Trotz der vielen Bemühungen ist es bisher nicht gelungen, eine Methode zur Herstellung sowohl aliphatischer als auch aromatischer Trichlormethylcarbinole in guter Ausbeute zu finden.

Die meisten aliphatischen Trichlormethylcarbinole sind Öle, die sich im Vacuum leicht destillieren lassen. Aromatische Trichlormethylcarbinole sind seit einigen Jahren in kristalliner Form bekannt⁸⁾. Mit Ausnahme von phenolischen Trichlormethylcarbinolen lassen sich diese im Hochvacuum destillieren. Trichlormethylcarbinole können durch Einwirkung von Wasser, Säuren oder Alkalien zu den entsprechenden Aldehyden, α -Hydroxy-carbonsäuren, α -Halogen-Carbonsäurechloriden bzw. zu Glyoxalen gespalten werden (näheres darüber unter 2.1.7).

1.2 Verwendung.

In der Medizin hat der Trichlor-tert-butylalkohol (Chloreton) als Anästhetikum (lokal), Antiseptikum und Antispasmodikum Anwendung gefunden. Trichlorisopropylalkohol (Isoprol) wurde als Hypnotikum^{9,10, 169,170,173,176} und Hirnstammittel verwendet. Als Schlafmittel wird dies heute praktisch nicht mehr gebraucht¹¹⁾.

Pharmakologisch sind die Hydroxytrichlormethyl-Steroide ebenfalls interessant¹²⁾.

Nach Untersuchungen von W. Reeve und Mitarbeitern¹³⁾ können aus Aryl-Trichlormethylcarbinolen gewisse herbizid wirksame Produkte hergestellt werden. Trichlormethyl-cyclohexenylcarbinol (Efiron 518) wird ebenfalls als Herbizid¹⁶⁾ verwendet.

D. Beke und Mitarbeiter¹⁴⁾ synthetisierten von 3-Methoxy-4-hydroxy-phenyl-trichlormethylcarbinol ausgehend das N-isopropyl-nor-adrenalin, dessen spasmolytische Wirkung zehnmal grösser ist als die des Adrenalins (s. auch Lit. 202).

Die aus dem Aryl-Trichlormethylcarbinol durch saure Hydrolyse gewonnenen α -Ketoaldehyde fanden wegen ihrer Antivirusswirkung¹⁵⁾ grosses Interesse.

Die substituierten Phenylglyoxale sind auch wichtige Intermediäre für die Herstellung der biologisch wirksamen Aminoalkohole⁷⁰⁾.

Aus aliphatischem Trichlormethylcarbinol und Phosphorsäureesterchlorid hergestellte Verbindungen besitzen insektizide Eigenschaften¹⁷⁾.

W. Reewe berichtete¹⁸⁾ über die Darstellung von Aminosäuren aus Trichlormethylcarbinolen, (s. auch Lit.^{158,161,170,176,181)}.

1.3 Problemstellung

Wegen der Bedeutung der Trichlormethylcarbinole in den genannten Gebieten sowie auch aufgrund der Tatsache, daß die bisher beschrittenen Synthesewege kein Verfahren bieten, mit dem sowohl aliphatische als auch aromatische Trichlormethylcarbinole in guter Ausbeute hergestellt werden können, besteht die Aufgabe dieser Arbeit darin

- a) zu prüfen, ob die von H.G. Viehe²¹⁾ beschriebene Methode auch für aliphatische und aromatische Aldehyde Anwendung finden kann, und - bejahendenfalls - durch Optimierung der Reaktionsbedingungen die bestmöglichen Ausbeuten zu erreichen;
- b) das zweite Ziel dieser Arbeit ist die Spaltung der Trichlormethylcarbinole in sauren Medien.
- c) Der Reaktionsmechanismus der Glyoxalbildung soll untersucht werden.

2. HAUPTTEIL

2.1 Theoretischer Teil

2.1.1 Die Methoden der Trihalogencarbinolsynthesen.

Die Herstellungsverfahren für Trihalogencarbinole können in 3 Gruppen eingeteilt werden:

- 1) Darstellung unter Neuknüpfung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung;
- 2) Herstellung ohne Erhöhung der Zahl der Kohlenstoffatome;
- 3) Verfahren, bei denen die Anzahl der Kohlenstoffatome reduziert wird.

Bis 1962 waren insgesamt 28 verschiedene Wege bekannt, mit denen Trihalogencarbinole hergestellt werden können¹⁹⁾. Diese Zahl deutet einerseits auf die Wichtigkeit dieser Verbindungen hin und zeigt andererseits, daß es nicht an Versuchen gefehlt hat, eine allgemein anwendbare Methode für diese Produkte zu finden.

Eine zusammenfassende Arbeit, die sich speziell mit der Darstellung von Trichlormethylcarbinolen beschäftigt, existiert von J. Ledrut und Mitarbeitern²⁰⁾.

G. Hesse und Mitarbeiter⁸⁾ überprüften und verbesserten das meistgebrauchte Herstellungsverfahren für Trichlormethylcarbinole.

Nach ihnen konnten durch geeignete Reinigung die bisher nur ölförmig bekannten aromatischen Trichlormethylcarbinole in kristalliner Form hergestellt werden.

Seit diesen 3 zusammenfassenden Berichten wurden in den letzten Jahren weitere Arbeiten über die Herstellung von Trichlormethylcarbinolen veröffentlicht.

H.G. Viehe und Mitarbeiter²¹⁾ stellten durch Kondensation von Carbo-
n-ylverbindungen mit Chloroform in flüssigem Ammoniak unter Verwendung basischer Katalysatoren Trichlormethylcarbinole her. Reewe und Mitarbeiter¹³⁾ untersuchten den Lösungsmittel- und den Katalysatoreinfluss in der Friedel-Crafts-Reaktion bei der Herstellung von Trichlormethylcarbinolen aus Chloral und Halogenbenzolen.

Winston und Mitarbeitern²³⁾ gelang es, aus Trichloressigsäure-Na mit Benzaldehyd bzw. 2-Äthylhexanol in Dimethoxyäthan-Lösung die entsprechenden Trichlormethylcarbinole mit 30 bzw. 47 % Ausbeute zu erhalten.

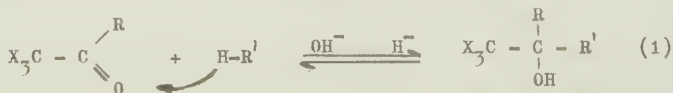
Weiter ist noch zu erwähnen, daß Newman und Mitarbeiter²⁴⁾ aus Äthyl-4-trichlormethyl-2,4,5-trimethyl-2,5-cyclohexadienylidenacetat durch Pyrolyse oder Photolyse ausgelöste 1,5-Wanderung das Äthyl- α -(2,4,5-trimethylphenyl)-BBB-trichlor-propionat erhalten haben.



Zum besseren Verständnis der Schwierigkeiten und Problematik der Trichlormethylcarbinol-Synthese wird in den nächsten Kapiteln auf die vier meist angewandten Verfahren kurz eingegangen.

2.1.1.1 Herstellung durch Aldolkondensation.

Dieses Verfahren gründet sich auf die Umsetzung von Chloral mit Verbindungen, die ein aktiviertes Proton enthalten.



$\text{R} = \text{H}$ oder CH_3

$\text{R}' = \text{Alkyl}$ oder Aryl .

Zur Kondensation werden saure Katalysatoren verwendet wie Bortrifluorid^{25,177}), Bortrifluorid-Ätherat⁸), Aluminiumbromid²⁶), Aluminiumchlorid^{7,27,29,87}), Salzsäure^{30,32}), Schwefelsäure^{33,34,99,172}), Zinkchlorid²⁰), und basische, wie Kaliumhydroxyd³²), Kaliumcarbonat^{35,36}), Pyridin^{37,38}). Oder es wird ohne Katalysatoren gearbeitet^{39-50, 100, 104, 87, 114-17, 120, 123, 125, 130-42, 144, 147, 150, 151, 154, 157-59, 164-69, 173, 174, 178, 179, 198, 199}).

Die Reaktionen sind pH- und temperaturbeständig, es sind also für die einzelnen Trichlormethylcarbinole die Herstellungsbedingungen verschieden. Durch Weiterkondensation, die von sauren Katalysatoren begünstigt wird, entstehen Diarylverbindungen und harzartige Produkte, was die Isolierung der Trichlormethylcarbinole erschwert und vielfach unmöglich macht.

Aluminiumchlorid-Katalysator ist nur für die Kondensation von Benzol und 1,4-disubstituierte Benzolderivate geeignet.

Bei Anwendung auf andere aromatische Verbindungen entstehen o- und p-Isomere nebeneinander. Die Reaktionszeiten betragen öfters mehrere Wochen. Für die Herstellung von Trichlormethylcarbinolen aus Nitro-benzol und Chlorphenolen ist dieses Verfahren nicht geeignet. Aus p-Kresol und Resorcin erhält man nur mässige Ausbeuten.

2.1.1.2 Verfahren über Grignardsynthesen.

Diese Methode beruht auf der Umsetzung von Chloral mit Grignard-Verbindungen und anschliessender Spaltung der entstandenen Additionsprodukte mit Wasser^{28,51-57,122,126,129,162,171,184}).



R = H oder CH₃

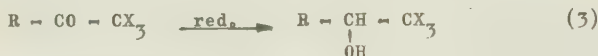
R¹ = Alkyl oder Aryl

X = Cl, Br, J, F.

Im Gegensatz zur Aldolkondensation entstehen hier isomerenfreie Endprodukte. Die erzielten Ausbeuten liegen bei ca. 40 - 60 %. Da sich nicht aus jeder organischen Halogenverbindung eine Grignardverbindung herstellen lässt, ist dieses Verfahren für die Herstellung von Trichlormethylcarbinolen nur beschränkt anwendbar.

2.1.1.3 Reduktion der α -Trihalogen-carbonylverbindungen.

Aus α -Trihalogen-Aldehyden oder Ketonen erhält man durch Reduktion Trichlormethylcarbinole.



R = H, Alkyl oder Aryl

X = Cl, Br, J.

Es wurden mehrere Reduktions-Methoden angewandt:

- Verfahren durch katalytische Hydrierung. Als geeigneter Katalysator hat sich Platin^{58,59)} erwiesen.
- Reduktion mit Borhydrid⁶⁰⁾, Lithiumhydrid⁶¹⁾, Lithiumaluminiumhydrid^{62,63)}.
- Herstellung nach Meerwein-Pondorf mit Al-Isopropylat⁶⁴⁾, Al-Äthylat⁶⁵⁾ und Boralkylen⁶⁶⁾.

Die Trichlormethylcarbinol-Ausbeuten lagen nach diesen Verfahren zwischen 60 und 95 %. Durch die Schwierigkeiten bei der Herstellung von phenolischen Trichloracetophenonderivaten sind diese Verfahren jedoch nicht als allgemein anwendbare Methoden zur Darstellung von Trichlormethylcarbinolen anzusehen.

2.1.1.4 Kondensation mit Haloformen.

Nach diesem Verfahren werden Trihalogenmethane unter Verwendung von Basen an Carbonylverbindungen angelagert^{2,67,81,71-73,75-77,79,119,128,143,148)}.



R = Alkyl oder Aryl

R = H oder CH_3

X = Cl, Br, J.

Die Trichlormethylcarbinol-Ausbeuten lagen nach den Willgerodt'schen Methoden zwischen 10 und 20 %. Erst 4 Jahrzehnte später hat Heilner⁷⁸⁾ entdeckt, daß - wenn man in abs. Äther mit Natriumamid arbeitet - Ausbeuten bis zu 70 % erzielt werden können. Für geradkettige aliphatische Aldehyde, Nitro- und Dimethylamino-Benzaldehyd sind diese Verfahren seit der Modifikation durch Kaspar und Mitarbeiter¹²⁾ auch anwendbar. Weizmann und Mitarbeiter⁶⁹⁾ verwendeten Methylol als Lösungsmittel und erhielten nach 2 Stunden Reaktionszeit eine Ausbeute von 50 - 60 %.

2.1.2 Kondensation mit Haloform in flüssigem Ammoniak.

Kürzlich wurde von einem neuen Weg von Viehe und Mitarbeitern²¹⁾ berichtet, die die Kondensation von Haloformen mit Carbonylverbindungen in flüssigem Ammoniak als stark polarisierendem Medium ausführten und Alkali-Amide und -Hydroxyde als Protonenacceptoren verwendeten. Es wurden verschiedene Reaktionsfolgen und Mischungsverhältnisse erprobt und die Wirksamkeit von mehreren Basen untersucht. Die Autoren haben gezeigt, daß mit Ketonen 65-97 %ige Ausbeuten an Trichlormethylcarbinolen erreicht werden können und die Kondensation mit anderen Reaktionspartnern, wie z.B. Benzaldehyd, Acrylnitril und Acrylsäuremethylester ebenfalls durchführbar ist. Bei diesen Produkten wurden jedoch wegen andersartiger Kondensation (in den Reaktionsgemischen wurden IR-spektrophotometrisch Nitril- und Carbonylbanden nachgewiesen) nur mässige Ausbeuten erzielt, z.B. bei Benzaldehyd 32 - 37 %.

Wie schon unter Punkt 1.3 erwähnt, bestand unsere Aufgabe darin, zu untersuchen, inwieweit diese Methode auch auf andere Aldehyde anwendbar ist, bzw. durch Änderung der Reaktionsbedingungen eine maximale Ausbeute an Trichlormethylcarbinolen erreicht werden kann.

Wir begannen zuerst mit der Herstellung der aromatischen Trichlormethylcarbinole und suchten die optimalen Bedingungen für die Kondensation.

Bei den Versuchen haben wir die schon bei Viehe gut bewährte Reaktionsfolge - nämlich Halogenid und Aldehyd zusammen in eine Lösung des Amids in flüssigem Ammoniak einzutragen - beibehalten. Ebenfalls wurde auf eine rasche Durchführung der Reaktion sowie auf die Abwesenheit von Feuchtigkeit geachtet.

2.1.2,1 Einfluss der Chloroformmenge auf die Reaktion.

Wie schon aus den Arbeiten von Hine^{101,103)} bekannt, entsteht aus Chloroform bei Zumischung von Basen durch Protonabspaltung instabiles Trichlormethylcarbanion, welches weiter zu Dichlorcarben zerfällt (s.2.1.5). Wegen des relativ schnellen Zerfalls des Chloroforms (öfter schon in Anwesenheit katalytischer Basen-Mengen²¹⁾) untersuchten wir, wie weit sich die Ausbeute bei Chloroformüberschuss verbessern lässt. Die Versuche wurden unter gleichen Bedingungen durchgeführt und es wurde gefunden, daß ein Chloroformüberschuss die Reaktion günstig beeinflusst.

Tabelle I

Einfluss der Chloroformmenge auf die Ausbeute bei der Kondensationsreaktion von Chloroform mit Benzaldehyd in flüssigem Ammoniak (s. Experimenteller Teil)

Vers.-Nr.	NaNH ₂	Einwaage in Mol		Ausbeute in % d.Th.
		Benzaldehyd	CHCl ₃	
A 3	0,1	0,1	0,1	32
A 31	0,1	0,1	0,2	36
A 32	0,1	0,1	0,4	39
A 33	0,1	0,1	0,8	43
A 34	0,1	0,1	1,0	42.

Wie aus Tabelle I ersichtlich ist, wurden die besten Ausbeuten bei Verwendung von mindestens 0,8 Mol Chloroform auf 0,1 Mol Base und Aldehyd erreicht. Bei den folgenden Versuchen wurde daher mit einem Mol-Verhältnis Aldehyd:Chloroform von 1:8 gearbeitet.

2.1.2.2 Einfluss der Basenmenge auf die Reaktion.

Bei der Herstellung von Acetonchloroform hat Viehe²¹⁾ die katalytische Wirksamkeit von verschiedenen Basen in flüssigem Ammoniak untersucht, wobei gefunden wurde, daß bei bestimmten Ketonen die Reaktion schon mit 2 - 10 Mol% Alkali-Hydroxyd mit guter Ausbeute abläuft. Wir dehnten diese Versuche auch auf aromatische Aldehyde aus, indem Benzaldehyd unter gleichen Bedingungen in Gegenwart von verschiedenen Mengen von Basen kondensiert wurde. Wir fanden, daß bei Durchführung der Kondensation mit erhöhter Basenmenge eine wesentlich bessere Ausbeute erreicht werden kann.

Tabelle II

Einfluss der Basenmenge auf die Kondensationsreaktionen von Chloroform und Aldehyd in flüssigem Ammoniak.

Vers.-Nr.	Einwaage in Mol Benzaldehyd	CHCl ₃	KOH	Ausbeute in % d. Th.
A 5	0,1	0,8	0,1	36
A 9	0,1	0,8	0,3	54
A 11	0,1	0,8	0,5	78
A 12	0,1	0,8	0,6	78

Anhand der Ergebnisse wurden bei den folgenden Versuchen auf 0,1 Mol Aldehyd 0,5 Mol Base verwendet.

2.1.2.3 Einfluss der Lösungsvermittler auf die Reaktion.

Insbesondere die im Kern Hydroxy- und Nitro-Gruppen enthaltenden aromatischen Aldehyde lösen sich schlecht in Chloroform. Um die ungünstigen Lösungsverhältnisse zu beheben und dadurch bessere Reaktionsbedingungen zu schaffen, haben wir als Zusatz zum Reaktionsgemisch verschiedene Lösungsvermittler, wie abs. Aether, 2,2-Dimethoxypropan, Tetrahydrofuran, Pyridin und Triäthylamin erprobt. Hierbei wurde festgestellt, daß bei der Kondensation von Chloroform mit Benzaldehyd, o-, m- und p-Chlorbenzaldehyd, o- und p-Anisaldehyd, p-Toluol, p-Dimethylamino-, p-Isopropyl-, 2,4-Dimethoxy- und

3,4-Methylenedioxy-Benzaldehyd durch Zugabe von Lösungsvermittlern nur eine geringe Erhöhung der Ausbeute erzielt werden kann.

Tabelle III

Einfluss des Lösungsvermittlers auf die Kondensationsreaktion von Chloroform und Benzaldehyd in flüssigem Ammoniak.

Vers.-Nr.	NaNH ₂	Einwaage in Mol		Lösungsvermittler	Ausbeute in % d. Th.
		CHCl ₃	Benzaldehyd		
A 1	0,1	0,1	0,1	-	32,0
A 2	0,1	0,1	0,1	25 ml abs. Aether	32,0
A 21	0,1	0,1	0,1	25 ml 2,2-Dimethoxypropan	34,0
A 22	0,1	0,1	0,1	25 ml Pyridin	35,0
A 23	0,1	0,1	0,1	25 ml Tetrahydrofuran	34,0

Demgegenüber spielt der Lösungsvermittler bei m- und p-Hydroxybenzaldehyd und bei m- und p-Nitrobenzaldehyd eine wesentliche Rolle. Insbesondere wurden mit Pyridin und Triäthylamin gute Ergebnisse erzielt.

Tabelle IV

Vers.-Nr.	KOH	Einwaage in Mol		Lösungsvermittler	Ausbeute in % d. Th.
		CHCl ₃	Acceptor		
H 3	0,5	0,8	0,1 p-Hydroxybenzaldehyd	ohne	9
H 21	0,5	0,8	"	25 ml Pyridin	26
H 22	0,5	0,8	"	25 ml Triäthylamin	28
H 31	0,5	0,8	0,1 m-Hydroxybenzaldehyd	ohne	24
H 32	0,5	0,8	"	25 ml Pyridin	92

2.1.2.4 Andere Katalysatoren und Zusätze.

Außer bei den erwähnten Katalysatoren - besonders bei den Hydroxybenzaldehyden, bei denen wir mit Basen ohne Lösungsvermittler nur geringe Ausbeuten hatten - versuchten wir, die Kondensation in Anwesenheit von KF, das sich bei der Cyanäthylierung als sehr wirksamer Katalysator erwiesen hatte, durchzuführen. Dabei wurde unter gleichen Verhältnissen nur ca. die Hälfte der Ausbeute erzielt als mit den bisher verwendeten Basen. Es wurde ferner versucht, quaternäre Ammoniumsalze als Katalysatoren zu verwenden, die bei der Addition von Haloformen an polar substituierte Olefine sich gut bewährt haben. Die erreichten Ausbeuten lagen hier jedoch nicht höher als bei den anorganischen Basen (s. auch Experimenteller Teil). Kaliumcarbonat, Kaliummetabisulfit, Natriumsulfit und neutrale Salze wie Natriumchlorid und KCl brachten überhaupt keine oder nur eine minimale Ausbeute. Wenn man bei den Hydroxybenzaldehyden als Kondensationsmittel Pyridin verwendet, so erhält man - außer Trichlormethylcarbinol - ein Öl, in dem nur geringe Halogenmengen nachweisbar sind. Nach Zugabe von 15 %iger Salzsäure zu diesem Öl wurde das Ausgangsprodukt (Hydroxybenzaldehyd) zurückerhalten.

Wegen Selbstkondensation¹⁹⁰⁾ und anderer Nebenreaktionen wurden gepulverte Molekularsiebe 3,4 oder 5 Å dem Reaktionsgemisch zugegeben, um das evtl. entstandene Wasser zu binden. Dieser Zusatz hat sowohl die Reaktion wie auch die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches günstig beeinflusst.

2.1.2.5 Optimale Reaktionsbedingungen.

Nach eingehendem Studium der bekannten Trichlormethylcarbinol-Synthesen sowie auch durch die in den vorgenannten Kapiteln erwähnten eigenen Versuche haben wir für die Trichlormethylcarbinol-Herstellung folgende Reaktionsbedingungen festgelegt:

1) Katalysatormenge.

Auf 0,1 Mol Aldehyd werden 0,5 Mol gepulvertes Kaliumhydroxid verwendet, da Kalium- und Natriumamid stets Spuren von Metall enthalten, welche

beim Zutropfen der chloroformischen Aldehyd-Lösung stark exotherme Reaktionen hervorrufen, was sich auf die Ausbeute ungünstig auswirkt.

2) Chloroformmenge.

Da die Ausbeute vom Chloroformüberschuss nach Tab. I abhängig ist, wird auf 0,1 Mol Aldehyd 0,8 Mol Chloroform genommen.

3) Wasser-Ausschluss.

Dem Reaktionsgemisch werden auf 0,1 Mol Aldehyd 10 g gepulverte Molekularsiebe 3,4 oder 5 Å beigegeben.

4) Lösungsvermittler.

Zu den in Chloroform schlecht löslichen Aldehyden werden auf 0,1 Mol Acceptor 20 ml Lösungsvermittler, vorzugsweise Pyridin oder Triäthylamin, gegeben.

5) Experimentelle Bedingungen.

Es wird unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss bei - 70 °C gearbeitet. Folgende Reaktionsfolge wird eingehalten: In den flüssigen Ammoniak werden Base und Mol-Siebe eingewogen. Chloroform mit Aldehyd, wenn nötig mit Lösungsvermittler, wird zur Base gegeben. Nach 10¹ Kondensationsdauer wird die Reaktion durch Zugabe von Ammoniumchlorid beendet.

2.1.3 Darstellung von aromatischen Trichlormethylcarbinolen.

Die nach der im vorigen Kapitel beschriebenen Methode hergestellten Trichlormethylcarbinole sind in folgender Tabelle zusammengefasst (vergl. auch Experimenteller Teil).

Tabelle V

Aromatische Trichlormethylcarbinole, hergestellt aus Chloroform und substituiertem Benzaldehyd in flüssigem Ammoniak.

Trichlormethylcarbinol des	Siedep.°C/Torr	Schmelzp. °C	Ausbeute in % d. Th
I Benzols	96 - 98/0,4	37	78
II p-Toluols	95 - 96/0,2	62	97
III p-Isopropylbenzols	115 - 18/0,2	58	81
IV o-Chlorbenzols	103 - 05/0,5	45	81
V m-Chlorbenzols	101 - 03/0,4		89
VI p-Chlorbenzols	107 - 03/0,4	47	92
VII o-Anisols	110 - 12/0,2	55	96
VIII p-Anisols	132 - 34/0,4	57	99
IX 2,4-Dimethoxybenzols	162 - 64/0,2	69	92
X 3,4-Methylenedioxybenzols	132 - 35/0,2	54	93
XI p-Dimethylaminobenzols	-	111	99
XII m-Hydroxybenzols	-	179	92 *
XIII p-Hydroxybenzols	-	86	28 **
XIV m-Nitrobenzols	157 - 60/0,4	92	67
XV p-Nitrobenzols	-	107	79 **

* Pyridinzusatz

** Triäthylaminzusatz.

Wie Tabelle V zeigt, lagen die Trichlormethylcarbinol-Ausbeuten in einem sehr guten Bereich (70 - 95 %). Nur bei p-Hydroxybenzaldehyd (XIII) blieb sie unter 30 %.

Vergleicht man die Ausbeutezahlen der hergestellten Trichlormethylcarbinole zwischen den bisher bekannten Methoden (aus Chloroform und aromatischen Aldehyden) mit unserer modifizierten Methode, so ergibt sich

folgendes Bild:

Tabelle VI

Aromatische Trichlormethylcarbinole, hergestellt aus Chloroform und substituiertem Benzaldehyd.

Trichlormethylcarbinol des	Ausbeuten in % d.Th.	
	nach bekanntem Verfahren	unsere Arbeit in flüssigem NH_3
I Benzols	41 ⁶⁸⁾	78
II p-Toluols	67 ⁶⁸⁾	97
III p-Isopropylbenzols	-	81
IV o-Chlorbenzols	25 ⁸⁵⁾	81
V m-Chlorbenzols	12 ⁸⁴⁾	89
VI p-Chlorbenzols	35 ⁶⁸⁾	92
VII o-Anisols	52 ⁸⁾	96
VIII p-Anisols	47 ⁶⁸⁾	99
IX 2,4-Dimethoxybenzols	-	92
X 3,4-Methylendioxybenzols	-	93
XI p-Dimethylaminobenzols	-	99
XII m-Hydroxybenzols	-	92
XIII p-Hydroxybenzols	-	28
XIV m-Nitrobenzols	-	67
XV p-Nitrobenzols	50 ¹²⁾	79.

Aus Tabelle VI ist ersichtlich, daß nach dem bisher bekannten Verfahren aus Hydroxy- und p-Dimethylaminobenzaldehyd mit Chloroform keine Trichlormethylcarbinole gewonnen werden konnten.

Außerdem liegen die Ausbeutezahlen um 30 - 77 % tiefer als bei dem in flüssigem Ammoniak hergestellten Trichlormethylcarbinol.

In der folgenden Tabelle VII sind die nach allen bisher bekannten

Verfahren hergestellten besten Trichlormethylcarbinol-Ausbeuten den mit flüssigem Ammoniak erreichten Werten gegenübergestellt.

Tabelle VII

<u>Erklärung:</u>	Methode 1 = Aldolkondensation
	Methode 2 = Grignardsynthese
	Methode 3 = Umkehr der Haloformreaktion
	Methode 4 = Reduktion von Trichloracetophenon-derivaten.

Trichlormethylcarbinol des	Methode	Ausbeuten in % d.Th. in flüssigem NH ₃
I Benzols	4 90 ⁶⁶⁾	78
II p-Toluols	3 67 ^{68,84)}	97
III p-Isopropylbenzols	-	81
IV o-Chlorbenzols	3 25 ^{68,85)}	81
V m-Chlorbenzols	3 21 ^{68,84)}	89
VI p-Chlorbenzols	3 67 ^{68,84)}	97
VII o-Anisols	2 80 ⁸⁹⁾	96
VIII p-Anisols	1 92 ⁸⁾	99
IX 2,4-Dimethoxybenzols	-	92
X 3,4-Methylendioxybenzols	-	93
XI p-Dimethylaminobenzols	1 30 ⁶⁾	99
XII m-Hydroxybenzols	-	92
XIII p-Hydroxybenzols	1 60-70 ⁷⁰⁾	28
XIV m-Nitrobenzols	-	67
XV p-Nitrobenzols	Nitrierung 76 v. TMPHC.	79.

Tabelle VII veranschaulicht, daß unsere modifizierte Methode allgemein für die Herstellung von aromatischen Trichlormethylcarbinolen vorteilhaft ist.

2.1.3.1 Isolierung, Reinigung und Identifizierung der aromatischen Trichlormethylcarbinole.

Für die Isolierung der aromatischen Trichlormethylcarbinole aus Roh-Kondensationsgemischen sind mehrere Wege bekannt. Die am häufigsten angewendeten Aufarbeitungsmethoden sind

- a) Acetylieren des Roh-Kondensationsproduktes; anschliessende Entacetylierung mit Methylamin⁷⁰⁾ (starke Basen spalten Salzsäure aus Trichlormethylcarbinolen ab);
- b) Abtrennung der Trichlormethylcarbinole durch Darstellung der Hexamethylenetetramin-Additionsverbindungen und anschliessende Freilegung der Trichlormethylcarbinole mit 10 %iger Schwefelsäure^{90, 185-87, 201)};
- c) Destillation durch Wasserdampf aus dem Reaktionsgemisch⁹²⁾;
- d) Fraktionierte Vacuum-Destillation der Kondensationsprodukte²¹⁾;
- e) Zugabe von 30 %iger Salzsäure zum Rohöl⁹³⁾ zwecks Einleiten der Kristallisation;
- f) Isolierung durch Säulenchromatographie^{12, 21)} an saurem oder neutralem Aluminiumoxyd.

Die von uns hergestellten aromatischen Trichlormethylcarbinole wurden entsprechend den Punkten a), d) und e) aufgearbeitet. Da die Produkte isomerenfrei, und - wie aus den erreichten Ausbeutezahlen ersichtlich - von wenig Nebenprodukten begleitet sind, gelang es uns, ausser den p- und m-Hydroxy- und p-Dimethylamino-phenyl-Trichlormethylcarbinolen sämtliche erwähnten Produkte durch Vacuum-Destillation zu reinigen. Bei der Destillation muss auf absolute Wasserfreiheit geachtet werden, da anderenfalls durch Salzsäure-Abspaltung Zersetzungen auftreten und sich harzartige Produkte bilden. Bei der Destillation kristallisieren die Trichlormethylcarbinole meist schon im Kühler, z.B. bei m-Nitrophenyl-Trichlormethylcarbinol aus, andere nach kurzem Umrühren des dickflüssigen Destillates (z.B. p-Methoxyphenyl-Trichlormethylcarbinol) und bei einigen dauert es Tage bzw. Wochen, ehe die Kristallisation beginnt.

Von den 15 hergestellten aromatischen Trichlormethylcarbinolen konnte lediglich das Trichlormethylcarbinol des m-Chlorbenzols nicht zur Kristallisation gebracht werden.

Das Trichlormethylcarbinol des p-Hydroxybenzaldehyds wurde durch Acetylierung aus dem Kondensationsgemisch gewonnen.

Die Trichlormethylcarbinole des m-Hydroxy- und p-Nitro-Benzaldehyds wurden durch Zugabe von 15 %iger Salzsäure aus dem Rohöl ausgefällt. p-Dimethylaminophenyl-Trichlormethylcarbinol besitzt die grösste Kristallisationsfreudigkeit, da es bereits aus dem Roh-Kondensationsprodukt ausfällt.

Die Trichlormethylcarbinole, die nicht durch Destillation gereinigt werden konnten, wurden aus Petroläther bei 40 - 60 °C umkristallisiert.

Das Trichlormethylcarbinol des p-Nitro-Benzaldehyds wurde an saurem Aluminiumoxyd mit Chloroform durch Säulenchromatographie gereinigt. Die Identifizierung der Trichlormethylcarbinole durch Papierchromatographie konnte bisher noch nicht befriedigend gelöst werden. Ebenfalls ist es bisher noch nicht gelungen, die durch die alkalische Spaltung der Trichlormethylcarbinole entstehenden Aldehyde auf Papier zu übertragen und als Dinitrophenylhydrazone zu charakterisieren⁸⁾.

Es wurde versucht, die Trichlormethylcarbinole mithilfe äthylenglykolimprägnierten Papiers mit Tetrachloräthan:Petroläther 30:70 zu trennen und mit 0,5 n alkoholischer KOH bzw. N,N-Dimethylaminobenzaldehyd sichtbar zu machen. Es wurden gelbbraunliche Flecken erhalten, jedoch ist diese Methode nicht als einwandfrei zu betrachten.

Die aromatischen Trichlormethylcarbinole wurden durch ihre Acetat- bzw. Benzoat-Derivate und außerdem durch IR-Spektrophotometrie identifiziert. Näheres hierüber wird im Experimentellen und Analytischen Teil berichtet.

2.1.4 Darstellung von aliphatischen Trichlormethylcarbinolen.

Für die Herstellung aliphatischer Trichlormethylcarbinole sind mehrere Methoden bekannt¹⁹⁾. Aliphatische Trichlormethylcarbinole werden ebenfalls wie die aromatischen Trichlormethylcarbinole nach

den Methoden der Aldolkondensation, Grignardsynthese, Reduktion der α -Trihalogencarbonylverbindungen und Kondensation von Carbonylverbindungen mit Haloformen hergestellt. Eine allgemein anwendbare Methode für die Herstellung aliphatischer Trichlormethylcarbinole gibt es nicht.

Es wurde daher versucht, die bei den aromatischen Aldehyden angewendete Methode, die sich gut bewährt hatte, auch auf die gerad- und ungeradkettigen Aldehyde auszudehnen. Als Katalysatoren wurden Natrium, Kalium, Lithiumhydroxyd, Kaliumfluorid, Kaliumamid und Li-tert. Butylat geprüft. Zunächst wurde versucht, aus Paraformaldehyd hergestellten und über Phosphorpentoxyd destillierten Formaldehyd umzusetzen. Hierbei wurde ein Öl erhalten, welches nicht das erwartete Trichlormethylcarbinol darstellte. Neben dem erhaltenen Öl wurde Hexamethylenetetramin aus dem Reaktionsgemisch isoliert.

Versuche mit einer Anzahl von aliphatischen Aldehyden verliefen jedoch positiv. Auffällig war, dass geradkettige Aldehyde schlechtere Ausbeuten ergaben als ungeradkettige. In der folgenden Tabelle sind die aus aliphatischen Aldehyden mit Chloroform in flüssigem Ammoniak nach unserer Methode hergestellten Trichlormethylcarbinole zusammengefasst.

Tabelle VIII

Trichlormethylcarbinol aus		Schmelzp. °C	Siedep./ Torr °C	Ausbeute in % d.Th.
XVI	Acetaldehyd (1.1.1-Trichlorpropanol-(2)	51		52
XVII	Propionaldehyd (1.1.1-Trichlorbutanol-(2)		29/0,5	60
XVIII	Butyraldehyd (1.1.1-Trichlorpentanol-(2)		41/0,5	53
XIX	Isobutyraldehyd (1.1.1-Trichlor-3methylbutanol-(2)		29/0,5	65
XX	2-Äthylbutyraldehyd (1.1.1-Trichlor-3äthylpentanol-(2)		71/0,5	78
XXI	Valeraldehyd (1.1.1-Trichlorhexanol-(2)		53/0,4	44
XXII	Iso-valeraldehyd (1.1.1-Trichlor-3methylpentanol-(2)		42/0,3	61
XXIII	Capronaldehyd (1.1.1-Trichlorheptanol-(2)		61/0,3	26
XXIV	2-Äthylcapronaldehyd (1.1.1-Trichlor-3äthylheptanol-(2)		45/0,2	77
	Undecylaldehyd (1.1.1-Trichlor-dodecanol-(2)		-	(34)*
	Lauraldehyd (1.1.1-Trichlor-tridecanol-(2)		-	(32)*

* Bestimmt im Rohgemisch

Wie aus Tabelle VIII ersichtlich, reagieren sowohl gerad- als auch ungeradkettige Aldehyde in flüssigem Ammoniak mit Chloroform. Die Ausbeuten sind bei den Iso-Verbindungen besser. Vergleicht man die nach den bisher bekannten Verfahren erhaltenen Ausbeuten mit unserer Methode, so ergibt sich folgendes Bild:

Tabelle IX

<u>Erklärung</u>	Methode 1 = Aldolkondensation
	Methode 2 = Grignardsynthese
	Methode 3 = Umkehr der Haloform-Reaktion
	Methode 4 = Reduktion von Trichlormethylketonen.

Trichlormethylcarbinol aus	Methode	Literatur	Ausbeute in % d.Th. in flüss. NH ₃
XVI Acetaldehyd	4	63,5 ⁹⁶⁾	52
XVII Propionaldehyd	2	20 ⁹⁵⁾ -24 ⁸⁶⁾ *	60
XVIII Butyraldehyd	2	20 ⁸⁶⁾	53
XIX Iso-butyraldehyd	3	13 ^{4,69)}	65
XX 2-Äthyl-butyraldehyd		-	78
XXI Valeraldehyd	2	7 ⁸⁶⁾	44
XXII Iso-valeraldehyd		-	61
XXIII Capronaldehyd	1	7 ⁹⁷⁾	26
XXIV 2-Äthyl-capronaldehyd	3	83 ⁶⁹⁾	77
Undecylaldehyd			(34)
Lauraldehyd			(32).

Tabelle IX zeigt, daß unsere Methode allgemein auf aliphatische Aldehyde anwendbar ist.

* Die von H. Gilmann⁹⁵⁾ und Mitarbeitern angegebene 85 %ige Ausbeute wurde von W. Reeve⁹⁸⁾ und Mitarbeitern widerlegt.

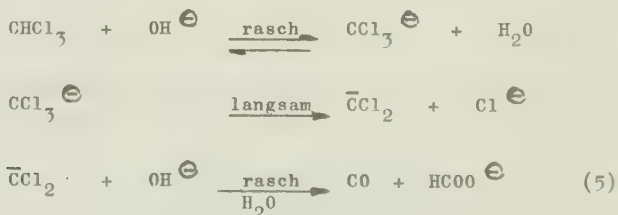
2.1.4.1 Isolierung, Reinigung und Identifizierung der aliphatischen Trichlormethylcarbinole.

Sämtliche von uns hergestellten aliphatischen Trichlormethylcarbinole wurden aus dem Reaktionsgemisch durch Extraktion mit Äther gewonnen. Nach sorgsamer Trocknung wurde Äther und Chloroform über eine Vigreux-Kolonnen bei normalem Druck abgezogen (s. Experimenteller Teil).

Die Reinigung des erhaltenen Roh-Öles wurde durch Vacuum-Destillation vorgenommen. Die Siedepunkte der aliphatischen Trichlormethylcarbinole lagen 70 - 80 °C tiefer als die der aromatischen Trichlormethylcarbinole. Außer dem festen 1,1,1-Trichlorpropanol-2 sind die von uns hergestellten Produkte dünnflüssige, farblose bis schwachgelbe Öle. Die aus i-Butyraldehyd und i-Valeraldehyd erhaltenen Trichlormethylcarbinole nehmen durch Lichteinwirkung nach einigen Wochen gelbe bis orange-gelbe Färbung an. Die Identifizierung dieser Körper erfolgte nach Überführung in die entsprechenden Ester mit Acetyl, Benzoyl bzw. p-Nitrobenzoylchlorid durch C, H- und Cl-Bestimmung, sowie IR-spektrophotometrisch.

2.1.5 Reaktionsmechanismus.

Hine und Mitarbeiter^{101-104,188,189}) haben kinetische Untersuchungen an mehreren Trihalogenmethan-Verbindungen durchgeführt und festgestellt, daß die Baseneinwirkung auf Chloroform über das Trichlormethylcarbanion verläuft, welches weiter zu Dichlorcarben bzw. Formiat reagiert.



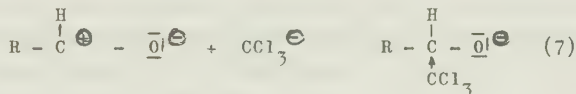
Hine hat ebenfalls durch reaktionskinetische Messungen die Existenz instabiler Alkalimetallorganyle mit Halogensubstituenten am metalltragenden Kohlenstoff nachgewiesen^{104,110}). Diese Verbindungen sind in Tetrahydrofuran stabiler^{90,110,111}). Doering^{106,107}) und Mitarbeitern gelang es, das aus dem Trihalogencarbanion entstandene Dihalogencarben mit Olefinen abzufangen, was später von mehreren Stellen bestätigt wurde^{108,109,112,113,191,192}).

Anhand der bisherigen Untersuchungen können wir den Reaktionsmechanismus wie folgt deuten:

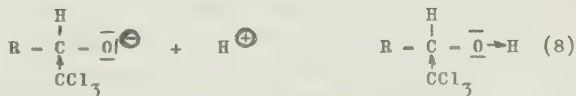
Als erstes entsteht durch Eliminierung des Protons aus Chloroform mittels Basen Trichlormethyl-anion.



Das Trichlormethyl-anion wird an das positiv geladene C-Atom des - durch Elektronen-Verschiebung polarisierten - Aldehyd-Moleküls gebunden.



Das entstandene Anion mit dem negativ geladenen O Atom lagert nun ein H^+ -Ion an:



2.1.6 Zusammenfassung der Darstellung der aromatischen und aliphatischen Trichlormethylcarbinole.

Vorteile der von uns verbesserten Methode gegenüber den bisher bekannten Trichlormethylcarbinol-Herstellungsverfahren:

- 1) Kurze Reaktionszeit
- 2) Bei der Reaktion entstehen keine Isomeren
- 3) Isolierung und Reinigung des Produktes geht leichter vonstatten
- 4) Die Methode ist auch für substituierte Benzaldehyde, die Substituenten mit starkem +E und -E-Effekt besitzen, anwendbar.
- 5) In flüssigem Ammoniak reagieren sowohl gerad- als auch ungeradkettige aliphatische Aldehyde mit Chloroform
- 6) Die Ausbeuten liegen im allgemeinen höher als die der bisher bekannten Methoden
- 7) Die Methode ist sowohl für aliphatische als auch für aromatische Aldehyde allgemein anwendbar.

Als Nachteil dieses Verfahrens soll nicht unerwähnt bleiben

- 1) Extrem tiefe Temperatur (-70°C)
- 2) Absolute Trockenheit im System ist erforderlich.

2.1.7 Die Spaltung der Trichlormethylcarbinole, Rückblick,

Allgemeines.

Willgerodt²⁾ ließ schon 1881 festes Ätzkali auf Acetonchloroform einwirken. Ein Jahr darauf gelang es ihm, aus dem Reaktionsgemisch Hydroxyisobuttersäure zu isolieren⁷⁴⁾. 1885 prüfte Boessneck⁶⁾ die Einwirkung von 10 %igem wässrigem und alkoholischem Ätzkali auf das Trichlormethyl-p-dimethyl-aminophenyl-carbinol, wobei der entsprechende Aldehyd und Chloroform erhalten wurde. 1897 untersuchte Jocić⁴⁾ das Verhalten der aromatischen und aliphatischen Trichlormethylcarbinole gegen Kaliumcarbonat- und Kaliumhydroxyd-Lösung.

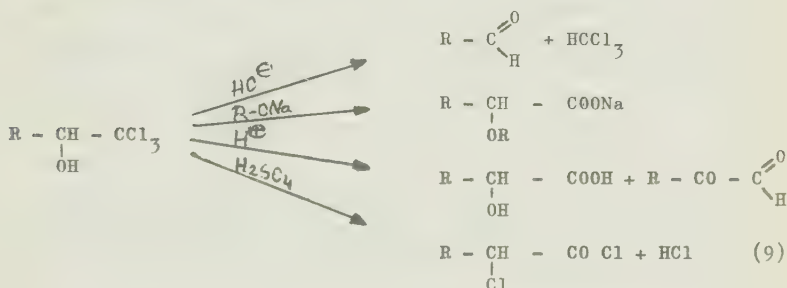
Er gewann aus Trichlormethylphenylcarbinol mit 10 %iger Kalilauge Benzaldehyd, Chloroform, Phenylchloroessigsäure und Mandelsäure und aus Trichlormethylisopropylcarbinol Isobutyraldehyd, Chloroform, α -Chlorisovaleriansäure und α -Hydroxy-isovaleriansäure.

Mit gesättigter Kaliumcarbonat-Lösung gelang es Savariau¹⁵⁵⁾, aus Trichlormethylxylylcarbinol die entsprechenden Aldehyde, Chloroform und α -Hydroxy-carbonsäuren zu isolieren.

Neben zahlreichen Mitteilungen^(5,7,22,28,29,68,70,74,91,92,94,96,115,121,124,140,145,146,149,153,155,166,180,182,183,194-97,203-5,211) finden wir bei Hébert⁵⁾ und Hesse⁸⁾ sowie Ledrut²⁰⁾ zusammenfassende

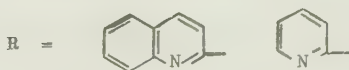
diesbezügliche Arbeiten.

Die Spaltung von aromatischen und aliphatischen Trichlormethylcarbinolen verläuft je nach dem pH-Wert der Reaktionslösung und der Konstitution des Carbinols auf verschiedenen Wegen und man erhält unterschiedliche Verbindungen.



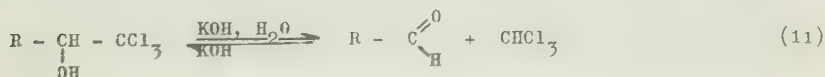
R = Alkyl bzw. Aryl.

Etwas anders verhalten sich dagegen die Trichlormethylcarbinole des α - und γ -Methylpyridins bzw. α - und γ -Methylchinolins bei der alkalischen Spaltung, welche zunächst dehydratisiert werden und bei der Verseifung in die entsprechenden Acrylsäurederivate übergehen.



2.1.7.1 Einwirkung von Alkalien auf die Trichlormethylcarbinole

Bei der Spaltung von Trichlormethylcarbinolen mit conc. Alkalien erhält man Aldehyde und Chloroform.

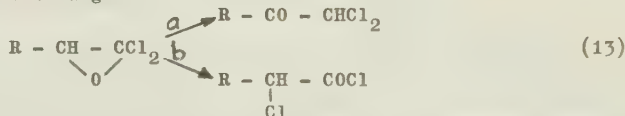


Diese Reaktion stellt die Umkehrung der unter 1.1.4 beschriebenen Herstellungsmethode für Trichlormethylcarbinole dar.

Wegen der Gleichgewichtslage des Systems und der zerstörenden Wirkung des Alkalis liegt die Aldehydausbeute nur bei ca. 30 - 40 %. Bei Einwirkung dünner (5 - 10%iger) Alkalilösung auf Trichlormethylcarbinole entsteht nach Ansicht von Jacob²¹⁹⁾ zunächst durch Abspaltung von Halogenwasserstoff ein Chlorepoxyd.

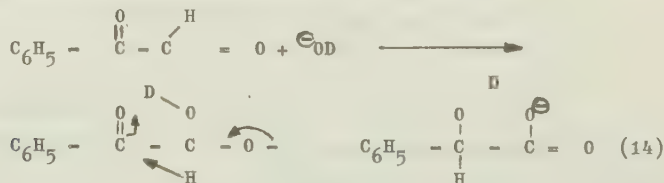


Bei Öffnung des Epoxydringes entstehen entweder durch Hydridverschiebung (Weg a) oder durch Halogenanion-Wanderung (weg b)²²⁰⁾ folgende Verbindungen:



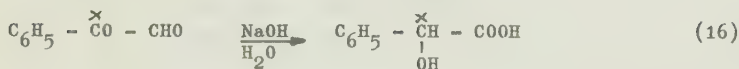
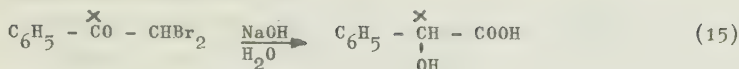
Aus den beiden Produkten entsteht weiterhin mit wässrigem Alkali α -Hydroxy-Carbonsäure²⁰⁹⁾. Pfeil und Mitarbeiter¹⁹⁵⁾ vermuten, daß bei der alkalischen Spaltung von aromatischen Trichlormethylcarbinolen zunächst Phenylglyoxal entsteht, welches durch innermolekulare Cannizaro-Reaktion in α -Hydroxycarbonsäure übergeht.

Doering²¹²⁾ bewies, daß aus Phenylglyoxal durch Einwirkung von Alkali ohne Phenylwanderung die α -Hydroxycarbonsäure entsteht.



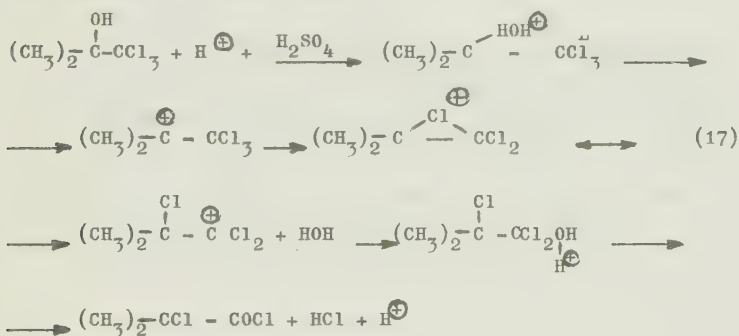
Neville²⁰⁸⁾ zeigte, daß aus in der Keto-Gruppe mit C¹⁴ markiertem Phenylglyoxal bei alkalischer Spaltung ohne Phenylwanderung

Mandelsäure entsteht.



2.1.7.2 Einwirkung von starker Säure auf Trichlormethylcarbinole.

Kundiger¹⁹⁷⁾ und Mitarbeiter prüften die Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf aliphatische und aromatische Trichlormethylcarbinole, wobei folgendes festgestellt wurde: Wird die Reaktion unter 50 °C ausgeführt und beträgt der Wassergehalt nicht über 4 %, so erhält man α -Halogensäurechlorid. Der Reaktionsmechanismus wird mit einer modifizierten Pinakol-Pinakolin-Umlagerung nach der folgenden Gleichung gedeutet:



In der aromatischen Reihe konnte dieser Mechanismus nicht bestätigt werden, da das 1,1,1-Trichlor-2-phenyl-2-äthanol mit conc. Schwefelsäure verharzte und kein Produkt aus der Reaktionsmasse isoliert werden konnte.

2.1.7.3 Einwirkung von Wasser auf die Trichlormethylcarbinole.

Die Spaltung von p-Hydroxy-phenyl-Trichlormethylcarbinolen mit der 60- bis 100-fachen Menge Wasser ist in einem Patent beschrieben²²¹⁾. Nach 20 - 24stündiger Hydrolyse erhält man ca. 90 % Ausbeute an

4-Hydroxyphenylglyoxal.

Gäl und Mitarbeiter⁷⁰⁾ erhielten nach 10 Stunden mit der 20-fachen Menge Wasser 91 % Ausbeute an 4-Hydroxyphenylglyoxal unter Verwendung von Kaliummetabisulfit, Kaliumcarbonat, Aluminiumhydroxyd und Natriumacetat, um die abgespaltene Salzsäure zu binden.

Die Hydrolyse wird durch Zugabe von KupferII-chlorid beschleunigt. Hesse und Mitarbeiter⁸⁾ befassten sich eingehend mit der Glyoxalbildung aus aromatischen Trichlormethylcarbinolen unter Verwendung von 1,2 und 3 Mol Silberacetat. Durch erhebliche Beschleunigung der Chlorabspaltung war es möglich, aus verschiedenen aromatischen Trichlormethylcarbinolen die entsprechenden Phenylglyoxale herzustellen⁸⁾. Im allgemeinen wurde festgestellt, daß nur aromatische Trichlormethylcarbinole, die im Kern elektronendrückende Substituenten wie Dimethylamino, Hydroxy, Methoxy enthalten, zur Glyoxalbildung fähig sind.

2.1.8 Spaltung von aromatischen Trichlormethylcarbinolen zu Phenylglyoxalen mithilfe von Silberacetat.

In den letzten Jahren gewannen die Phenylglyoxale nicht nur wegen der vielseitigen Umsetzungsmöglichkeiten, sondern auch wegen ihrer Antivirusswirkung, immer mehr an Interesse¹⁵⁾.

Zur Herstellung dieser Verbindungen sind verschiedene Methoden bekannt:

- 1) Oxydation von Methylketonen mit Selenodioxyd²¹³⁾,
- 2) Einwirkung von Nitrosyl-Schwefelsäure auf Isonitrosoacetophenon-Derivate^{165,216,217)},
- 3) Aus w,w-Dihalogenacetophenonen²²²⁾,
- 4) Umsetzung von α -Ketotriphenylphosphazinen mit Wasser bzw. salpetriger Säure¹⁵⁾,
- 5) Aus w-Halogen-Acetophenon²¹⁸⁾ oder dessen Nitroester mit Dimethylsulfoxyd²²³⁾,
- 6) Spaltung von aromatischen Trichlormethylcarbinolen mit Wasser^{8,70)},
- 7) Aus α -Ketoaldehyd-diäthylmerkaptalen²⁰⁷⁾

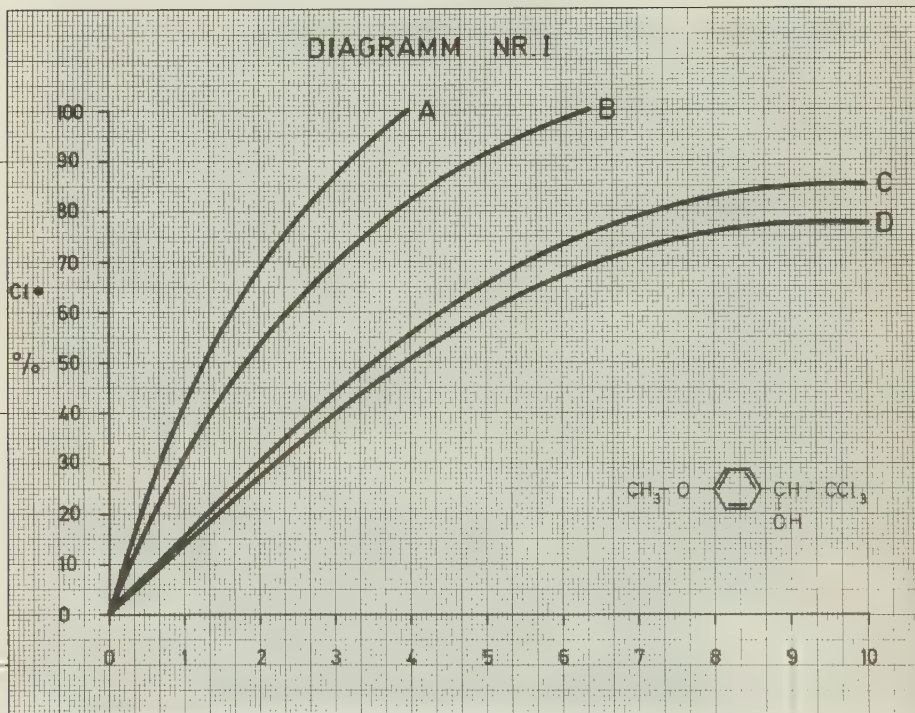
2.1.8.1 Einfluß von Lösungsmitteln, die organische Kationenbildung begünstigen, auf die Trichlormethylcarbinol-Spaltung.

Wie schon unter 1.3.1.2 erwähnt, bestand unsere zweite Aufgabe darin, unter Berücksichtigung der bisherigen Arbeiten die Trichlormethylcarbinole zu Glyoxalen zu spalten. Bei den Versuchen wurde der Zusatz von Lösungsmitteln wie Äther, Benzol, Dioxan und Tetrahydrofuran, die die Bildung organischer Kationen erschweren, vermieden.²⁷⁸⁾

Es wurde der Einfluss von Lösungsmitteln wie Nitromethan, Acetonitril und Aceton, die die Bildung von organischen Kationen bei der Trichlormethylcarbinol-Spaltung begünstigen, untersucht. Hierbei wurde festgestellt, daß die Hydrolyse am schnellsten in Eisessig/Wasser abläuft. Diagramm I zeigt die Verseifungsgeschwindigkeit von p-Methoxyphenyltrichlormethylcarbinol (VIII) unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel.

- A = 2,5 % Eisessig, 97,5 % Wasser
0,05 Mol Trichlormethylcarbinol, 0,15 Mol Silberacetat
- B = 2,5 % Eisessig, 10 % Nitromethan, 87,5 % Wasser
0,05 Mol Trichlormethylcarbinol, 0,15 Mol Silberacetat
- C = 2,5 % Eisessig, 10 % Acetonitril, 87,5 % Wasser
0,05 Mol Trichlormethylcarbinol, 0,15 Mol Silberacetat
- D = 2,5 % Eisessig, 10 % Aceton, 87,5 % Wasser
0,05 Mol Trichlormethylcarbinol, 0,15 Mol Silberacetat

DIAGRAMM NR. I



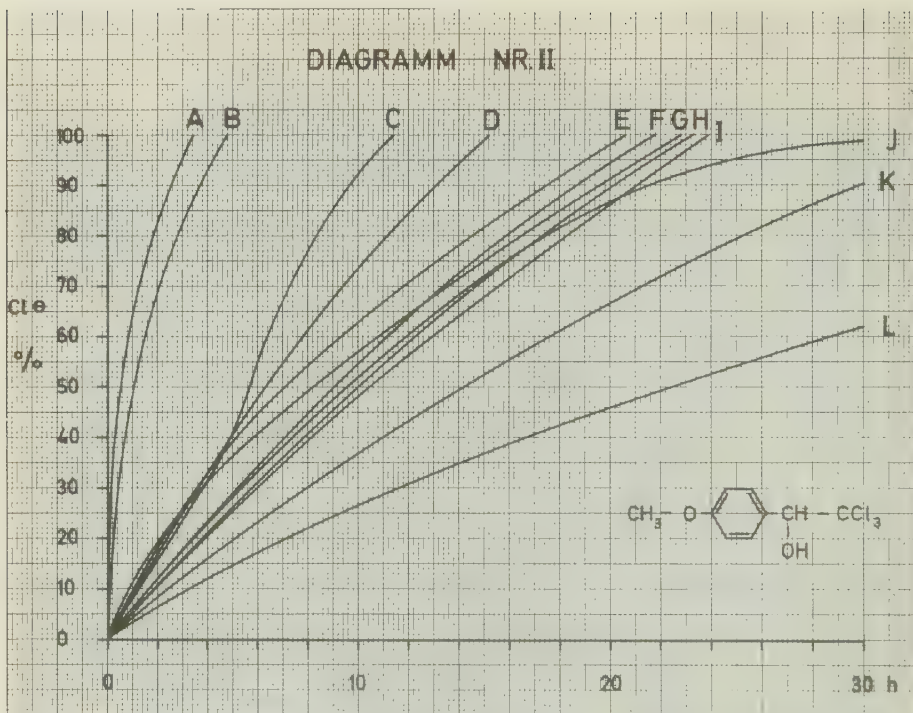
Es wurde die Methode mit Eisessig/Wasser, die sich schon bei früheren Arbeiten⁸⁾ gut bewährt hat und die Bildung organischer Kationen begünstigt, beibehalten. Der Zusatz verschiedener Säuren wie Schwefelsäure, Ameisensäure, Phosphorsäure usw. zur Reaktionslösung wurde schon früher eingehend geprüft⁸⁾, die Verwendung verschiedener chemischer Agenzien zum Abfangen der abgespaltenen HCl ebenfalls erprobt⁷⁰⁾.

2.1.8.2 Einfluss von Katalysatoren auf die Trichlormethyl-carbinol-Spaltung.

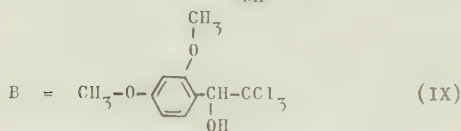
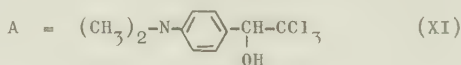
Wir untersuchten den Einfluss verschiedener Metallsalze als Katalysatoren auf die Spaltung von Trichlor-methyl-4-methoxy-phenyl-carbinol (VIII). Die Versuche wurden unter gleichen Bedingungen durchgeführt (s. Experimenteller Teil). Der Hydrolysevorgang wurde nach Volhard verfolgt. In Diagramm II ist das abgespaltene Chlor in Prozenten gegen die Zeit in Stunden eingetragen.

- Buchstabe A = Ag $C_2H_3O_2$
 B = Hg $(C_2H_3O_2)_2$
 C = Co $(C_2H_3O_2)_3$
 D = Cu $(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$
 E = Zn SO_4
 F = Mn $(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4 H_2O$
 G = Cd $(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2 H_2O$
 H = Sn SO_4
 I = Ni $(CHO_2)_2 \cdot 2 H_2O$
 J = Pb $(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3 H_2O$
 K = Na CHO_2
 L = 15 ml Eisessig.

DIAGRAMM NR. II



Es wurde also festgestellt, daß die Chloridabspaltung am schnellsten mit Silber bzw. Mercuriacetat verläuft, und zwar etwa 15 mal so schnell als ohne Zusatz. Bei unseren weiteren Versuchen arbeiteten wir mit Silberacetat, wobei ebenfalls festgestellt wurde, daß bei den einzelnen Trichlormethylcarbinolen unter gleichen Bedingungen die Chloridabspaltung mit verschiedenen Geschwindigkeiten abläuft, s. Diagramm III.



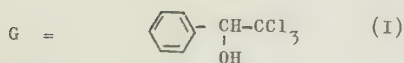
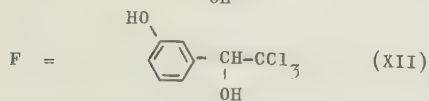
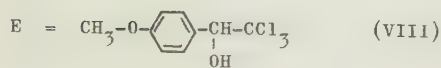
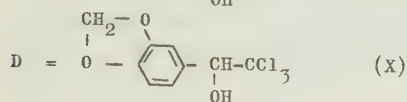
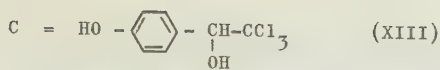
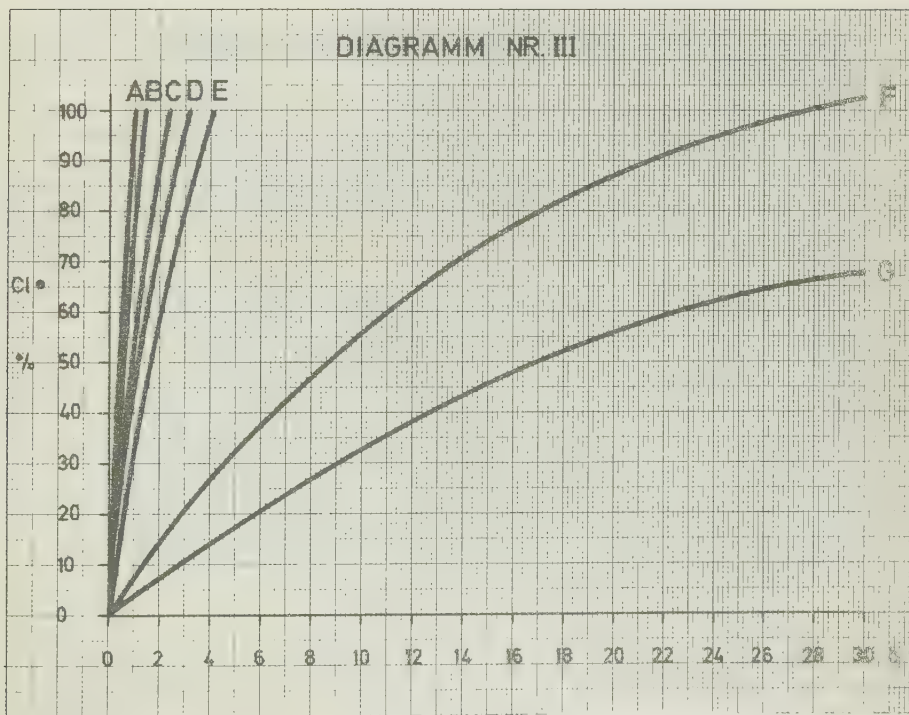


DIAGRAMM NR III



2.1.8.2.1 Die Spaltung von Trichlormethyl-phenyl-carbinol (I).

Die Versuche wurden mit 0,025 Mol Trichlormethylcarbinol, 0,075 Mol Silberacetat in 885 ml Wasser und 15 ml Eisessig durchgeführt (näheres s. Experimenteller Teil).

Nach 140 Stunden war kein Silberion mehr titrimetrisch erfassbar. Aus der Reaktionslösung erhielten wir nach Abziehen des Wassers eine Ausbeute an Mandelsäure (XXV) von nur 46 % d.Th.

2.1.8.2.2 Spaltung von Trichlormethyl-4-methoxyphenyl-carbinol (VIII).

Unter gleichen Bedingungen wie schon unter 2.1.8.1.1 beschrieben war die Chloridabspaltung bereits nach 3,5 Stunden beendet. Nach Aufarbeitung der Lösung erhielten wir 4-Methoxyphenylglyoxal (XXVI) in einer Ausbeute von 52 % d.Th., welches über seine Chinoxalin- (LI) und 1,3-Diphenyltetrahydroimidazolderivate (LII) identifiziert wurde (s. Experimenteller Teil).

2.1.8.2.3 Spaltung von Trichlormethyl-4-dimethylaminophenyl-carbinol (XI).

Die Chloridabspaltung war hier bereits nach 30 Minuten beendet. Anhand der Titration nach der Bisulfit-Methode lag die Glyoxal-Ausbeute (XXVII) bei 90 % d.Th.; isoliert wurden jedoch nur 76 % d.Th. Das Produkt wurde ebenfalls durch sein Chinoxalinderivat (LIII) identifiziert.

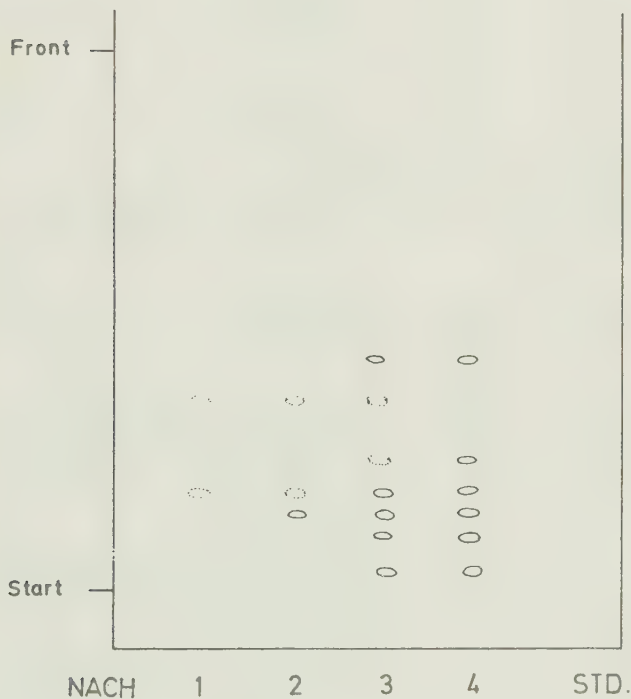
2.1.8.3 Dünnschichtchromatographie der entstandenen Produkte aus der Hydrolyse von aromatischen Trichlormethylcarbinolen.

Um einen Einblick in den Reaktionsablauf zu bekommen, entnahmen wir der Hydrolysat-Lösung des Trichlormethyl-p-methoxyphenyl-carbinols (VIII) stündlich einen aliquoten Teil. Nach Extrahieren mit Äther wurde die ätherische Lösung auf einer Dünnschichtplatte aufgetragen, wobei verschiedene Adsorptionsmaterialien und Laufmittel-Gemische erprobt wurden. Eine zufriedenstellende Trennung wurde durch folgende Anordnung erzielt:

Schicht : Kieselgel H
Laufmittel : Acetonitril: Chloroform: CCl_4 = 1 : 2 : 6
Laufzeit : 45 Minuten
Laufstrecke : 10,7 cm.

Das Chromatogramm wurde unter einer UV-Lampe Typ CAMAG TL-900 350 nm ausgewertet.

Es ergab sich folgendes Bild:



Die Isolierung der einzelnen Produkte in präparativem Maßstab wurde auf Platten von 20 x 20 cm verwirklicht, wozu folgende Anordnung gedient hatte:

Schicht : KieselgelPF₂₅₄ 2 mm
 Laufmittel : Methanol:Acetonitril:CHCl₃:CCl₄ = 1:10:30:59
 Laufzeit : 85 Minuten
 Laufstrecke : 15 cm.

Die Rf-Werte der einzelnen Streifen zeigten folgende Werte:

<u>Pr.</u>	<u>Rf</u>	<u>bei UV-Bestrahlung</u>
1)	0,09	bräunlich
2)	0,22	blau-weiss
3)	0,32	gelblich
4)	0,40	gelb-braun
5)	0,63	blau-weiss
6)	0,78	gelb-grün.

Nach Abschaben der einzelnen Streifen von der Platte wurden die adsorbierten Stoffe aus dem Trägermaterial mit Methanol:Chloroform = 1:1 eluiert.

<u>Pr.</u>	<u>Rf</u>	<u>Schmelzp. °C</u>
1)	0,09	183 (aus CHCl ₃) = Anissäure
2)	0,22	
3)	0,32	127 (gelbe Nadeln aus Chloroform)
4)	0,40	86 (weisse Nadeln aus Methanol)
5)	0,63	63 = Trichlormethyl-4-methoxyphenyl-carbinol
6)	0,75	gelbes Öl = 4-Methoxyphenylglyoxal, Schmelzp. des 1,3-Diphenyl-tetrahydroimidazol-derivates = 118 °C.

Tabelle X

In der folgenden Tabelle sind die aus aromatischem Trichlormethylcarbinol durch Spaltung mit 3 Mol Silberacetat hergestellten Phenylglyoxale zusammengefasst⁸⁾. Die Ausbeuten werden durch Fällung der Glyoxale aus der Reaktionslösung mit o-Phenylendiamin bestimmt.

* = eigene Arbeit

** = Wiederholung

	Reaktions- zeit in h	Glyoxalaus- beute in %d.Th.	Bemer- kung
$\text{C}_6\text{H}_5-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_3 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CHO}$	140	-	**
$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CCl}_3 \longrightarrow \text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CHO}$	110	-	
$\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CCl}_3 \longrightarrow \text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CHO}$	100	-	
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CCl}_3 \longrightarrow \text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CHO}$	50	12	
$\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CCl}_3 \longrightarrow \text{OH}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CHO}$	40	14	*
$\text{OCH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CCl}_3 \longrightarrow \text{OCH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CHO}$	3, 5	56	
$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CCl}_3 \longrightarrow \text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CHO}$	4	57	
$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CCl}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CHO}$	11	76	

$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CCl}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \text{---} \text{CHO} \\ \\ \text{O} \end{array}$	5	80	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CCl}_3 \\ \\ \text{O} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \text{---} \text{CHO} \\ \\ \text{O} \end{array}$	3,5	80	*
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CCl}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \text{---} \text{CHO} \\ \\ \text{O} \end{array}$	3,5	80	**
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CCl}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \text{---} \text{CHO} \\ \\ \text{O} \end{array}$	4	86	
$\begin{array}{c} \text{HO} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CCl}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{HO} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \text{---} \text{CHO} \\ \\ \text{O} \end{array}$	2	95	**
$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CCl}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \text{---} \text{CHO} \\ \\ \text{O} \end{array}$	1	100	*
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CCl}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \text{---} \text{CHO} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	3/4	100	**

Aus Tabelle X ist ersichtlich, daß nur solche aromatischen Tri-chlormethylcarbinole zur Glyoxalbildung fähig sind, die einen freien elektronenpaartragenden Substituenten im Kern haben.

Je elektronenreicher der Substituent ist, desto schneller geht die Chloridabspaltung vor sich und umso besser ist die Glyoxalausbeute.

Die beste Ausbeute wird erreicht, wenn sich die elektronen-drückende Gruppe in p-Stellung befindet, etwas geringere Ausbeute bei o-Stellung und bei m-Stellung.

2.1.9 Spaltung von aliphatischen Trichlormethylcarbinolen mit Silberacetat.

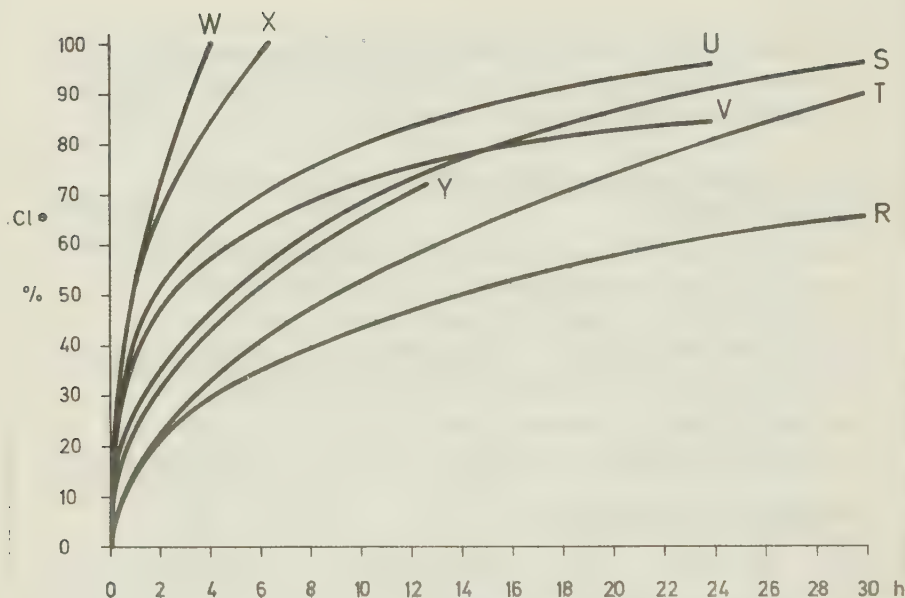
Ähnlich wie bei den aromatischen Trichlormethylcarbinolen wurde die Abspaltgeschwindigkeit des Chloridions bei den aliphatischen Trichlormethylcarbinolen geprüft, wobei für 1 Mol Trichlormethylcarbinol 3 Mol Silberacetat verwendet und die Reaktion in Eisessig/Wasser durchgeführt wurde.

Diagramm IV zeigt die Verseifungskurven der einzelnen ali-phatischen Trichlormethylcarbinole.

Trichlormethylcarbinole aus

R	=	Acetaldehyd	(XVI)
S	=	Propionaldehyd	(XVII)
V	=	n-Butyraldehyd	(XVIII)
W	=	Iso-butyraldehyd	(XIX)
X	=	2-Äthyl-butyraldehyd	(XX)
T	=	Valeraldehyd	(XXI)
U	=	Iso-valeraldehyd	(XXII)
Y	=	2-Äthyl-capronaldehyd	(XXIV)

DIAGRAMM NR. IV



Aus Diagramm IV ist ersichtlich, daß die Chloridabspaltung bei den Trichlormethylcarbinolen aus Iso- und 2-Äthyl-butyraldehyd (XIX, XX) am schnellsten abläuft.

2.1.9.1 Spaltung der Trichlormethylcarbinole aus 1,1-Dimethoxy-3-butanon (XXVIII) und 1-Diäthylamino-3-butanon (XXIX).

Um festzustellen, inwieweit die verschiedenen Atomgruppen in der aliphatischen Kette die Chloridabspaltungsgeschwindigkeit beeinflussen, stellten wir aus 1-Diäthylamino-3-butanon mit 79 % Ausbeute und aus 1,1-Dimethoxy-3-butanon mit 68 % Ausbeute die entsprechenden Trichlormethylcarbinole her. Bei der Spaltung der beiden Trichlormethylcarbinole mit Silberacetat in Eisessig/Wasser stellten wir fest, daß Diäthylamino- und Dimethoxy-Gruppen

auf die Hydrolysegeschwindigkeit keinen Einfluss haben, wie auch aus Diagramm Nr. V ersichtlich ist.

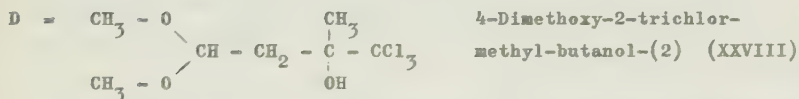
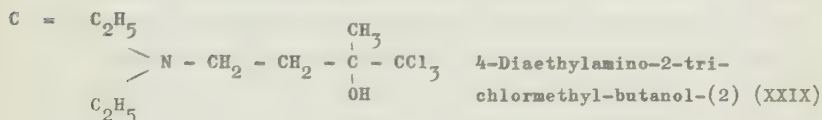
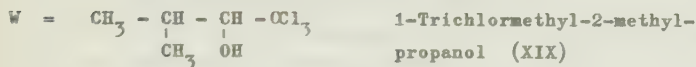
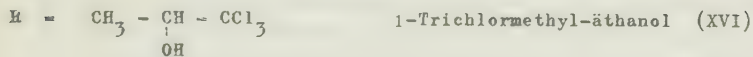
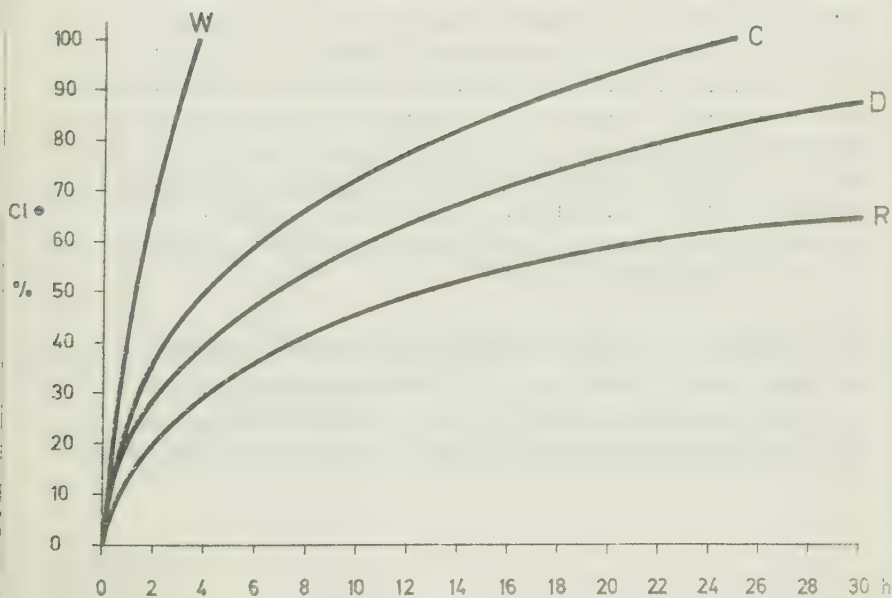


DIAGRAMM NR. V



2.1.9.2 Spaltung von 1-Trichlor-3-methyl-butanol-(2) (XIX).

Die Verseifung wurde wie unter 2.1.7 beschrieben durchgeführt. Es wurde versucht, aus der Hydrolysat-Lösung mit o-Phenylendiamin und Semicarbazid-Chlorhydrat das Isopropylglyoxal abzutrennen. Wir erhielten weder aus der verdünnten, noch aus der durch Eindampfen konzentrierten Lösung einen Niederschlag. Lediglich durch Zugabe von o-Phenylendiamin zum Hydrolysat tritt eine dunkelbraune Färbung auf. Nach Extrahieren des wässrigen Hydrolyсата mit Äther und anschliessendem Einengen des Äthers fielen weisse, plattenförmige Kristalle aus, die als inaktive α -Hydroxy-iso-valeriansäure (LXI) identifiziert wurden. Gibt man zu dem ätherischen Extrakt 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin-Lösung, so fällt nach einigen Minuten ein roter, amorpher Niederschlag aus. Durch Reinigung dieses Produktes wurde Isopropylglyoxal-bis-2,4-Dinitrophenylhydrazon erhalten (LXII). In der ätherischen Lösung wurden dünn-schicht-chromatographisch 5 Produkte nachgewiesen (näheres s. im experimentellen Teil).

2.1.9.3 Spaltung von 1-Trichlormethyl-3-äthylpentanol-(2) (XX).

Da die Chloridabspaltung bei diesem Körper relativ schnell vor sich geht (s. 2.1.8 Diagramm IV), versuchten wir, wie unter 2.1.8.2 beschrieben, die entsprechenden Glyoxale zu isolieren. Es gelang uns jedoch weder mit o-Phenylendiamin noch mit Semicarbazid-Chlorhydrat, einen Niederschlag zu erhalten. Nach der ätherischen Extraktion des wässrigen Hydrolyсата konnte durch Zugabe von 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des 2-Äthylpropylglyoxals (LXV) gewonnen werden. Aus dem ätherischen Extrakt wurde auch die 2-Hydroxy-3,3-diäthylpropionsäure (LXIV) isoliert.

2.1.10 Theorie der Glyoxalbildung aus Trichlormethylcarbinol.

Die dritte Aufgabe bestand darin, den Reaktionsmechanismus der Glyoxalbildung aus Trichlormethylcarbinol festzustellen. Wie aus den früheren Arbeiten bekannt^{8,70)} ist, sind die 3 Chloratome beim

Trichlormethylcarbinol nicht mit gleicher Stärke an das Kohlenstoffatom gebunden. Diese Behauptung wird durch die folgenden Tatsachen unterstützt:

- a) Läßt man Trichlormethylcarbinol längere Zeit in wässriger Methylaminlösung stehen, so wird nur 1 Chloratom abgespalten.
- b) Läßt man Trichlormethylcarbinol mit Hexamethylenetetramin reagieren, so erhält man eine Komplexverbindung, bei der auf 1 Mol Trichlormethylcarbinol 1 Mol Hexamethylenetetramin fällt, und zwar unabhängig davon, ob man den 2- oder 3-fachen Überschuss von Hexamethylenetetramin verwendet.

Wie aus Diagramm II (S.32) ersichtlich ist, beschleunigt $\text{Ag}^{\oplus}$ - das im Grunde genommen eine Lewissäure darstellt - wesentlich die Halogenabspaltung von den Trichlormethylencarbinolen.

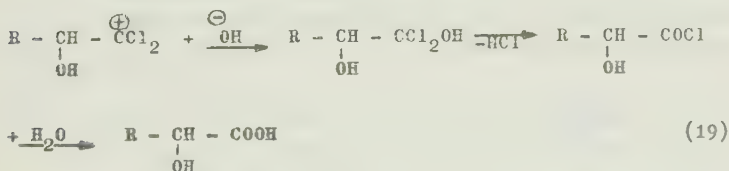
Entsprechend dem bisher beschriebenen beginnt die Reaktion: Trichlormethylcarbinol $\rightarrow$ Glyoxal durch Abdissoziierung eines Chloridanions - welches von $\text{Ag}^{\oplus}$ abgefangen wird - unter Entstehung eines Carbeniumions.



Die Chloridabspaltung erfolgt umso schneller, je elektronenreicher R ist.

In der zweiten Reaktionsstufe bestehen mehrere Möglichkeiten zur Weiterreaktion:

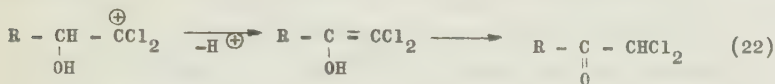
1) Durch Addition eines Hydroxylions an das Carbeniumion gelangt man über das α -Hydroxysäurechlorid zur α -Hydroxysäure.



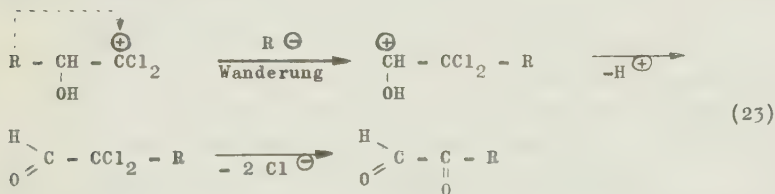
Auf diese Weise gelangten wir vom 1,1,1-Trichlormethylphenylcarbinol (I), 1,1,1-Trichlor-3-methyl-butanol-2 (XIX) und

Bedingungen wie Trichlormethylcarbinol nicht zum Glyoxal ver-
seifen.

4) Von der Theorie her²²⁴⁾ ist es auch möglich, daß die Ausbil-
dung einer Doppelbindung durch Abspaltung eines Protons vom benach-
barten α -C-Atom zustandekommt. Durch anschliessende Umlagerung des
 β, β -Dichlor- α -Enols entsteht das Dichloracetophenonderivat.



5) Die 5. Möglichkeit besteht in der Umlagerung des Dichlor-Car-
beniumions zum Hydroxycarbeniumion durch Wanderung eines Arylanions,
das sich nach Abspaltung eines Protons zum α, α -Dichlorphenyl-
acetaldehydderivat stabilisiert. Anschliessend entstehen durch
Hydrolyse die Glyoxale.

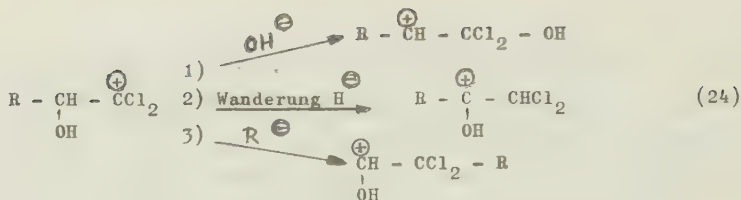


Dieser Reaktionsmechanismus muss noch eingehend diskutiert werden,
da nach unseren Vorstellungen die Glyoxalbildung der Trichlormethyl-
carbinole auf diesem Wege verläuft.

Die erste 1,2-Umlagerung wurde von Fittig²²⁵⁾ im Jahre 1859 beschrie-
ben. Seit dieser Zeit sind viele 1,2-Umlagerungen entdeckt worden,
die unter folgenden Namen bekannt geworden sind:

Pinakol $\longrightarrow$ Pinakolon, Benzil $\longrightarrow$ Benzilsäure, Wagner-Meerwein,
Demjanov, Withmore, Favorszkij, Beckmann, Curtius, Lossen, Hofmann,
McKenzie^{156, 226-235)} usw.

1,2-Umlagerungen, die mit Alkylanionwanderungen verbunden sind,
wurden unter "Pinakolin-, Demjanov-Wolffumlagerungen" usw. bekannt.
In unserem Fall kann die Umlagerungsreaktion durch nachstehende
Reaktionsgleichung formuliert werden:



2.1.10.1 Reaktionsmechanismus bei Umlagerungsreaktionen.

Bei Umlagerungsreaktionen nahm Walden²³⁶⁾ im Jahre 1899 einen ionischen Mechanismus an. Später wurden durch Meerwein²³⁷⁻²³⁸⁾ bestimmte organische Umlagerungsreaktionen ebenfalls nach dem Ionenmechanismus gedeutet. Dieser Carbonium-Mechanismus wurde von Dostrovsky und Hughes²⁵²⁾ sowie von Hückel²³²⁾ übernommen und von Ingold²³⁹⁾ bestätigt.

Neben dieser Auffassung wurde bei Reaktionen, die nicht unter dieses Schema eingeordnet werden konnten, die Bromonium-Theorie²⁴⁰⁻²⁴¹⁾ ausgearbeitet, welche auf andere Gebiete der organischen Reaktionsmechanismen übertragen wurde.

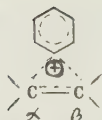
Erst Zelinsky und Mitarbeiter²⁶⁰⁾ wiesen bei den Umlagerungen auf die Möglichkeit einer Dreiringstruktur hin. Diese Hypothese wurde später von Toivonen²⁸²⁾ und Komppa²⁸³⁾ wieder aufgegriffen und von Nevell und Mitarb.²⁵³⁾ neu belebt.

Die Theorie nicht klassischer Ionen wurde von Winstein und seiner Schule²⁴²⁻²⁴⁵⁾ aufgestellt (non classical bridged structure) und Reaktionen, die durch Nachbargruppenbeteiligung wesentlich beschleunigt werden, wurden mit nicht klassischen Carbeniumionen als Zwischenstufen gedeutet.

Winstein²⁴⁷⁾ gab als Zwischenverbindung folgende Struktur an:



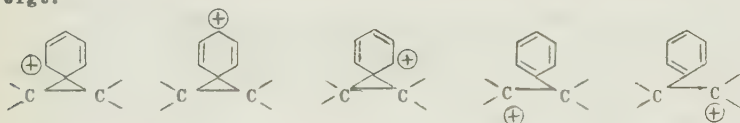
Das Äthylphenoniumion wurde von Cram²⁴⁹⁾ mit nachstehender Reaktionsformel ausgedrückt:



Diese kationischen Zwischenstufen stellen eine relativ energiearme Verbindung dar, was sich dadurch erklärt, daß mehrere mesomere Grenzformen vorliegen. Winstein²⁴⁶⁾ gibt für die Resonanzstrukturen folgende Formeln an:



Die Resonanzstrukturen bei dem Phenoniumion formuliert Cram wie folgt:



Die cyclische Zwischenstufe wird von dem von der Nachbargruppe zur Verfügung gestellten Elektronenpaar zusammengehalten.

Es wurde festgestellt, daß die Ausbildung eines nichtklassischen Ions erleichtert wird, wenn Benzolkerne mit elektronendrückenden Substituenten vorhanden sind. In geringem Maße erleichtern auch aliphatische Substituenten am α -C-Atom die Ausbildung solcher Ionen^{251,247)}. Diese Nachbargruppenbeteiligung wurde durch Untersuchungen von Cram²⁴⁹⁾ ebenfalls bestätigt.

Eine zusammenfassende Arbeit mit mehr als 70 Veröffentlichungen über nichtklassische Ionen wurde von Bartlett²⁵⁰⁾ publiziert. Lwowsky²⁴⁸⁾ gab ebenfalls eine Übersicht über dieses Gebiet.

Bei der Einwirkung von Na-Methylat auf 2-(p-Hydroxyphenyl)-1-Bromäthan gelang es Winstein²⁵⁴⁾, Spiro 2:5 octa-1,4-dien-3-on IR-spektroskopisch nachzuweisen und auch zu isolieren²⁵⁵⁾, (s. hierzu auch Koser und Mitarbeiter²⁵⁶⁾). Als erstem gelang es Story³⁰¹⁾, in SO_2 mit BF_3 die Norbornadienyl-Kation, später Oláh, in SO_2 mit

SbF_5 als Komplexbildner die instabile Phenonium-Kation bei -60°C NMR-spektroskopisch nachzuweisen²⁵⁸). Über die direkte Beobachtung des verbrückten Anthryläthyl-Kations in $\text{SO}_2 - \text{SbF}_5$ berichteten Ebersson und Winstein²⁵⁷).

Die Entstehung des verbrückten p-Anisonium- und 2,4,6-Trimethylphenoniumions über Aryl-Beteiligung wurde in "Oláh-Lösung" ($\text{SO}_2 - \text{SbF}_5$) von Oláh und Mitarb.²⁵⁹) beobachtet. Das Phenonium-Ion wurde auch durch Anwendung radioaktiv markierter Verbindungen bestätigt²⁶⁵). (s. auch Lit.²⁸⁴⁻³⁰⁰).

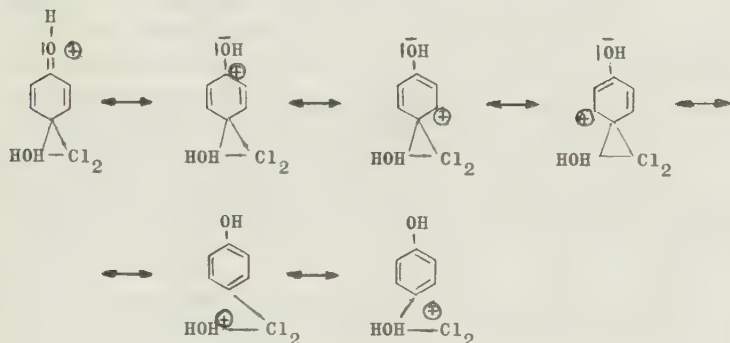
Trotz der oben erwähnten Beweis-Versuche ist in den letzten Jahrzehnten eine der meistdebattierten Fragen in der organischen Chemie die Existenz der nichtklassischen Ionen. Hückel²⁶¹) widerspricht Winstein und Oláh in seinen 10 Thesen, indem er sagt: "ein halb-klassisches Phenoniumion mit Cyclopropan-spiran-Struktur existiert nicht". Er schreibt weiterhin: "Die selbständige Existenz eines solchen Ions ist nur vorgetäuscht." Brown und Mitarbeiter²⁶²⁻²⁶⁴) vertreten einen ähnlichen Standpunkt und nehmen statt des nicht-klassischen Ions innerhalb des ionischen Gebildes einen schnellen reversiblen Bindungswechsel an.

Wie wir aufgrund unserer Verseifungsversuche feststellten, erfolgt die Glyoxalbildung nur aus Trichlormethylcarbinolen, bei denen im Kern elektronendrückende Substituenten wie Dimethylamino, Hydroxy, Methoxy vorhanden sind.

Demgegenüber erhielten wir aus Trichlormethylphenylcarbinol kein Phenylglyoxal.

Angesichts dieser Ergebnisse und der unter 2.1.9.1 beschriebenen Tatsachen formulieren wir die $\propto$ -Hydroxysäurebildung aus Trichlormethylcarbinol über ein offenkettiges "klassisches" Carbonium-Ion und die Glyoxalbildung über ein "nichtklassisches" cyclisches Brückenion nach Winstein und Cram. Die Entstehung der elektronen-armen cyclischen Zwischenstufe wird durch die Beteiligung der Nachbargruppe, die ein Elektronenpaar zur Herstellung einer Hauptvalenzbildung zur Verfügung stellt, ermöglicht. Die entstandene cyclische Kation ist über mehrere mesomere Grenzformen stabilisiert. Bicyclische Mesomeren-Grenzformen, welche möglicherweise aus

p-Hydroxyphenyltrichlormethylcarbinol entstehen können:



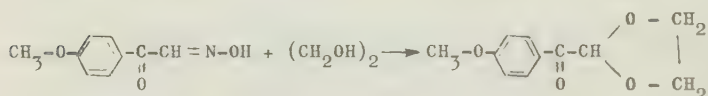
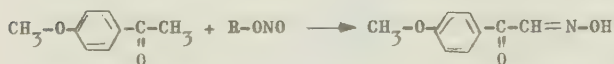
Eine analoge Umsetzung fanden wir bei Winstein²⁶⁶⁾, Emerson²⁶⁷⁾ und Hesse⁸⁾, wo Styrolhalogenhydrine in wässriger Lösung mit Ag^+ zu Phenylacetaldehyden umgelagert wurden.

2.1.11 Präparative Arbeiten über den Nachweis des Reaktionsmechanismus von Trichlormethylencarbinol $\rightarrow$ Glyoxal.

Um den oben beschriebenen Reaktionsmechanismus zu beweisen, versuchten wir, ein Zwischenprodukt bei dem Übergang von Trichlormethyl-p-methoxyphenyl-carbinol zu p-Methoxyphenylglyoxal zu isolieren. Aus dem wässrigen Hydrolysat wurden 6 Produkte dünn-schichtchromatographisch festgestellt, von denen 3 identifiziert wurden (s. 2.1.7.3 und Experimenteller Teil). Derivate von Spiro-1,4-dien-on-3 und α, α' -Dichlorphenylacetaldehyd konnten nicht gefunden werden. Aus diesen Gründen versuchten wir, den bisher noch nicht beschriebenen α, α' -Dichlor-4-methoxyphenylacetaldehyd herzustellen, um ihn zu den entsprechenden Glyoxalen zu verseifen.

Aus p-Methoxy-phenylessigsäure und Thionylchlorid stellten wir das Säurechlorid her²⁶⁸⁾ (Siedep. $123 - 4^\circ/2\text{Torr}$), das anschliessend nach Rosenmund²⁶⁹⁾²⁷⁰⁾ reduziert wurde. Als Katalysator wurde

5 %ige Palladium-A-Kohle mit dem Regulator Thiochinanthren, bzw. Ni. mit Thioharnstoff, verwendet. Der in nur schwacher Ausbeute entstandene Aldehyd destillierte bei 105 °C/ 1,5 Torr. Das Destillat ist ein gelbliches Öl und zeigte mit dem Schiff'schen Reagenz eine positive Aldehyd-Reaktion. Nach kurzer Zeit jedoch erstarrte das Produkt und die Aldehyd-Gruppe konnte nicht mehr nachgewiesen werden. Wegen der grossen Labilität des Aldehyds versuchten wir, das Glykolacetat des p-Methoxyphenyl- α -keto-acetaldehyds herzustellen²⁷¹⁾ mit der Absicht, dessen Keto-Gruppe durch Chlor-Atome zu ersetzen²⁷²⁾. Das folgende Reaktionsschema wurde ins Auge gefasst:



Aus dem Umsetzungsprodukt von Glykol, n-Butylnitrit und dem Aldoxim wurde durch Vacuumdestillation ein gelbliches Öl isoliert (Siedep. 146-8°/0,2 Torr), das nach einiger Zeit kristallin erstarrte. Die Analyse dieser Substanz erfolgte nach der Abspaltung des Glykols mittels verdünnter Schwefelsäure nach der Perjodat-Methode. Es konnten jedoch nur rund 30 % der berechneten Menge Glykol gefunden werden. Danach stellten wir nach Criegee und Mitarbeitern²⁷³⁾ aus p-Methoxystyrol und Bleitetraacetat das p-Methoxyphenylacetaldehyd-dimethylacetal (Siedep. 81°/0,3 Torr) und das gemischte Methyl-Acetyl-Derivat (Schmelzp. 63°) her, das mittels Sulfurylchlorid in abs. Methylenchlorid chloriert wurde²⁷⁴⁾.

Aus der Chlorierung des p-Methoxy-phenyl-acet-aldehyd-dimethylacetals wurden durch Vacuum-Destillation 4 Fraktionen erhalten.

	<u>Siedep.°C/Torr</u>	<u>Cl%, Gef.:</u>
1. Fraktion	118-20/0,5	27,27
2. Fraktion	128-32/0,5	33,68
3. Fraktion	140-44/0,5	24,29
4. Fraktion	175-77/0,9	29,26 Schmelzp. 92 °C.

Berechnete Chlorwerte für Dichlorverbindungen: 22,08 %.

Berechnete Chlorwerte für Trichlorverbindungen: 29,91 %.

Bei der Hydrolyse der 1. - 3. Fraktion mit Essigsäure und Silberacetat spaltet sich jedoch 1 Chlorion bzw. aus der 4. Fraktion kein Chlorion ab. Daraus folgern wir, daß bei der Chlorierung in α -Stellung lediglich 1, bzw. kein Chloratom eingetreten ist.

Da wir auf diese Weise keinen Erfolg hatten, versuchten wir den α, α -Dichlor-p-methoxyphenyl-acetaldehyd auf folgendem Wege herzustellen²⁷⁵⁻²⁸⁰:



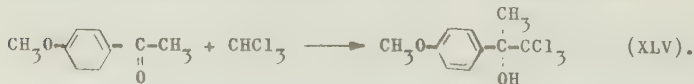
Bei der Destillation und Aufarbeitung des Umsetzungsproduktes aus p-Methoxybenzotrichlorid n-Butyllithium und Formylfluorid konnten wir lediglich das p-Methoxybenzalchlorid isolieren.

Siedep. 91 - 93 °C/0,7 Torr, Cl%: Ber.: 37,11, Gef.: 36,92.

Das Produkt verdunkelt sich beim Stehen infolge Zersetzung zuerst schmutzig-grünlich, dann schwarz. Es ließ sich durch Kochen mit Wasser zum Anisaldehyd verseifen. Die Identität wurde IR-spektrophotometrisch sichergestellt.

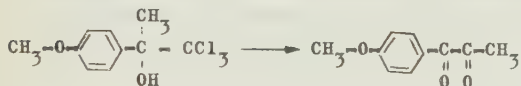
Wie bekannt, sind die seitenkettenfluorierten aromatischen Verbindungen stabiler als Chloride. Wir versuchten, das Monochlordifluormethyl-p-methoxyphenylcarbinol herzustellen, um bei dessen Spaltung die α, α -Difluor-Verbindung als Zwischenstufe zu erhalten. Bei der Kondensation von p-Methoxybenzaldehyd mit Monochlordifluormethan in flüssigem Ammoniak mit Kaliumfluorid-Katalysator gelang es nicht, ein Monochlordifluormethylarylcarbinol zu isolieren. Die Herstellung des Chlordifluorjodmethans²⁸¹⁾ über das Silber-Salz der Chlordifluoressigsäure gelang nur mit einer minimalen Ausbeute, so daß eine Umsetzung mit p-Methoxybenzaldehyd nicht durchgeführt werden konnte. Wir veresterten Chlordifluoressigsäure mit Methanol und stellten aus diesem Ester und der Grignard-Verbindung des p-Jodanisols das entsprechende Chlordifluormethylcarbinol her. Aus dieser Verbindung konnte mit Silberacetat kein Chlor abgespalten werden.

Danach stellten wir aus dem Trichloressigsäuremethylester und Antimontrifluorid nach Zugabe von etwas Brom den Dichlormonofluoressigsäuremethylester her. Aus diesem Ester und der Grignard-Verbindung des p-Jodanisols erhielten wir das entsprechende Carbinol. Mit Silberacetat konnte aus diesem Produkt ebenfalls kein Chlor abgespalten werden. Um zu beweisen, daß bei der Spaltung der Trichlormethylcarbinole das C-Gerüst sich verändert, haben wir das C-Atom mit einer Methyl-Gruppe markiert. Aus p-Methoxy-acetophenon und Chloroform im flüssigen Ammoniak haben wir nach H.G. Viehe^{21,51)} das entsprechende Trichlormethylcarbinol hergestellt.



Siedep. 135 °C/0,3 Torr, grünlich viscoses Öl, welches sofort kristallisiert. Schmelzp. 67 °C, Cl% Ber.: 39,45, Gef.: 39,37.

Eine "Markierung" des α -C-Atoms mit der Phenyl-Gruppe war nicht möglich; es wurde immer nur das Ausgangsprodukt p-Methoxybenzophenon erhalten. Das Trichlormethylcarbinol des p-Methoxyacetophenons haben wir auf dem in der Dissertation von H. Wunderlich⁸⁾ beschriebenen Weg gespalten. Bei Aufarbeitung der Lösung erhielten wir mit etwa 65 % Ausbeute Methyl-(4-methoxy-phenyl)-diketon.



(LVIII)

(LIX)

Schmelzp. 46 °C (aus Petroläther 40 - 60 °C) zitronengelbe dünne Nadeln.

Analyse:

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$ Mol.-Gew. 178,2.

Berechnet % C 67,40 H 5,65

Gefunden % 67,75 5,82.

Es wurden mit o-Phenylendiamin die Chinoxalin-Derivate hergestellt.

Chinoxalin des α -Methyl-(4-methoxy-phenyl)-diketons (LX),

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$, Mol.-Gew. 250,3, Schmelzp. 91 °C (aus MeOH), farblose seidige Nadeln,

Berechnet % C 76,77 H 5,63 N 11,19

Gefunden % 77,00 5,72 11,20.

Wir stellten weiterhin mit Dimethylsulfat bei 0 °C bzw. mit Essigsäureanhydrid die Methyl- bzw. Acetylderivate des Trichlormethyl-(4-dimethyl-amino-phenyl)-carbinols und des Trichlormethyl-(4-methoxy-phenyl)-carbinols her.

Methoxyderivat des	Ber. % Cl	Gef. %	Schmelzp. °C	Siedep. °C/Torr
4-Dimethylaminophenyl-Trichlormethylcarbinols (XLI)	37,63	37,51	70	
4-Methoxyphenyl-Trichlormethylcarbinols (XL)	39,46	39,33	65	98-9/0,4

Acetylderivat des	Ber. %	Cl	Gef. %	Schmelzp. °C
4-Dimethylaminophenyltrichlormethylcarbinols (XLII)	34,24		34,09	89
4-Methoxyphenyltrichlormethylcarbinols (XXXIX)	35,74		35,68	84.

Die einzelnen Produkte wurden mit 3 Mol Silberacetat und Essigsäure verseift. Die Chlorabspaltgeschwindigkeit der einzelnen Derivate betrug unter den gleichen Bedingungen bei

4-Dimethylaminophenyl-Trichlormethylcarbinol 3/4 Std.

Methylderivat des

4-Dimethylaminophenyl-Trichlormethylcarbinols 2 "

Acetylderivat des

4-Dimethylaminophenyl-Trichlormethylcarbinols 5 "

4-Methoxyphenyl-Trichlormethylcarbinol 3 "

Methylderivat des

4-Methoxyphenyl-Trichlormethylcarbinols 58 "

Acetylderivat des

4-Methoxyphenyl-Trichlormethylcarbinols keine Cl-Abspaltung.

Aus den wässrigen Lösungen wurden die entsprechenden Phenylglyoxale erhalten, die durch ihre Chinoxaline identifiziert wurden.

Zusammenfassend:

- 1) Ersetzt man das Proton am tertiären C-Atom des Trichlormethylcarbinols durch eine Methyl-Gruppe, so erhält man bei der Spaltung ein Diketon.
- 2) Ersetzt man ein oder zwei Chlor-Atome durch Fluor in der Trichlormethylgruppe, so kann mit Silberacetat kein Halogen abgespalten werden.
- 3) Ersetzt man das Hydroxylproton am α -C-Atom durch eine Methyl-Gruppe, so erhält man die entsprechenden Glyoxale.

Anhand dieser Versuche können wir sagen, daß von den auf Seite 46 R.Gl.24 erwähnten Möglichkeiten der 3. Weg der richtige ist insofern, als bei den nach Weg 1 und 2 erhaltenen Produkten durch Hydrolyse keine Glyoxale erhalten werden konnten⁸⁾.

Zusammenfassend formulieren wir nach der Lehre von Winstein und unseren Erkenntnissen die Glyoxalbildung aus aromatischen Trichlormethylcarbinolen, die im Kern elektronendrückende Substituenten enthalten, nach einem $\text{Ar}_1^{\ominus}$ -3-Mechanismus.

Zuerst bildet sich das cyclische Brückenion durch Chloridabspaltung, welches sich zu Spiro-1,4-dien-on-3-Derivaten stabilisiert. Aus dieser Zwischenstufe entsteht durch Umwandlung α,α -Dichlor-phenyl-acetaldehyd, welches zu Phenylglyoxal verseift wird.

2.2 EXPERIMENTELLER TEIL.

2.2.1 Allgemeine Vorschrift für die Kondensation von aliphatischen und aromatischen Aldehyden mit Chloroform in flüssigem Ammoniak.

Die Reaktion wird in der in Figur Nr. 1 dargestellten Apparatur durchgeführt. Zuerst wärmt man mit dem Bunsen-Brenner den 500 ml-Dreihalskolben von aussen an und lässt eine Stunde lang über P_2O_5 getrockneten N_2 hindurchströmen. Nach Trocknen der Apparatur kühlt man den Kolben mit Kohlensäure-Methanol-Gemisch ab und lässt ca. 300 ml über KOH getrocknetes NH_3 hineinkondensieren. Danach wiegt man gepulvertes KOH (0,5 Mol) und 10 g fein gemahlene Molekularsiebe ein und rührt ca. 10 Minuten, bis die Innentemperatur des Kolbens auf $-75^\circ C$ gesunken ist. Nachher tropft man ein aus 0,1 Mol Aldehyd und 0,8 Mol Chloroform bestehendes vorgekühltes Gemisch unter starkem Rühren zu der in NH_3 suspendierten Base, so daß die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über $-70^\circ C$ steigt (8 - 10 Minuten). Nach Zugabe von Haloform und Acceptor rührt man noch 15 Minuten, gibt anschliessend 0,55 Mol festes Ammonchlorid portionsweise zu und achtet darauf, daß die Temperatur nicht über $-60^\circ C$ steigt. Nach weiteren 30 Minuten Rührens entfernt man die Kohlensäure-Kühlung und lässt alles NH_3 verdampfen. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes geschieht durch mehrmaliges Ausäthern des Salzzückstandes in einer G 3-Nutsche. Die filtrierte Äther-Lösung wird mit Na_2SO_4 getrocknet und der Äther über eine Vigreux-Kolonne abgezogen. Das zurückgebliebene Öl wird über Vacuumdestillation bzw. durch Umkristallisation aufgearbeitet.

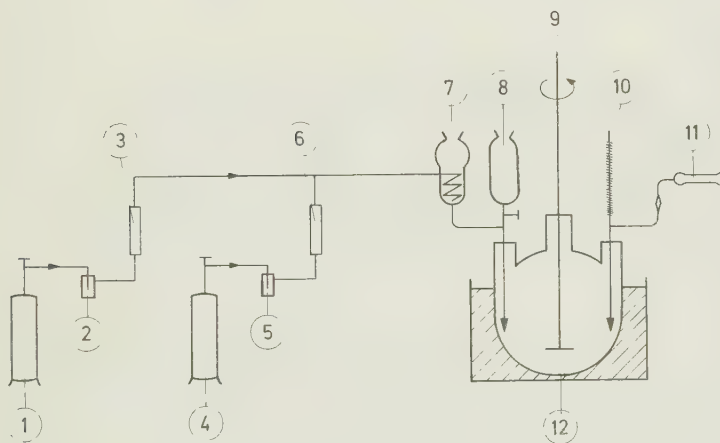
Die Reaktion kann auch unter Verwendung anderer Basen wie NaOH, $NaOCH_3$, $NaNH_2$ und KNH_2 durchgeführt werden. Bei Verwendung von Alkalimetallen muss darauf geachtet werden, daß kein freies Metall mehr bei Zutropfen der Chloroform-Lösung vorhanden ist.

Bei aromatischen Aldehyden, die in Chloroform schlecht löslich sind - wie Hydroxy- und Nitrobenzaldehyde - wird zu Acceptor und Haloform 25 ml Pyridin oder Triäthylamin zugegeben.

Es ist auch möglich, die Kondensation in 300 ml NH_3 mit der doppelten Menge Base, Haloform und Aldehyd durchzuführen. Dabei muss das Reaktionsgemisch so intensiv gerührt werden, daß bei Zugabe von Ammoniumchlorid die Mischung in Bewegung bleibt.

Figur Nr. 1

Apparatur zur Herstellung von Trichlor-
methylcarbinolen in flüssigem Ammoniak.



- 1 Ammoniak-Flasche
- 2 c.c. KOH Wäscher
- 3 KOH Trockner
- 4 Stickstoff-Flasche
- 5 KOH+Pyrogallol-Lösung
- 6 P_2O_5 Trockner

- 7 Kohlensäure-Kühler
- 8 Tropftrichter
- 9 500 ml Dreihalskolben mit Rührwerk
- 10 Thermometer
- 11 P_2O_5 Tabletten-Rohr
- 12 Isotherm-Flasche

2.2.2 Herstellung von aromatischen Trichlormethylcarbinolen.

2.2.2,1 1,1,1-Trichlor-2-phenyl-äthanol (I)

Nach Vorschrift 2.2.1 erhält man aus 10,6 g (0,1 Mol) Benzaldehyd 95,8 g (0,8 Mol) Chloroform und 28,5 g (0,5 Mol) KOH, 21 g Rohöl. Nach der Vacuum-Destillation gewinnt man 17,4 g reines Trichlormethylphenylcarbinol; Ausbeute: 78 % d.Th., farbloses Öl, Siedep. 96 - 98 °C/0,4 Torr. Nach Animpfen kristallisiert das Öl in 2 bis 3 Stunden aus (farblose Kristalle, Schmelzp. 37 °C, übereinstimmend mit der Literatur⁸³).

Analyse:

$C_8H_7Cl_3O$ Mol.-Gew.: 225,5

Berechnet % : Cl 47,16

Gefunden % : 47,11.

Die Substanz zeigt im IR-Bereich die für Trichlormethyl- und OH-Gruppen charakteristischen Banden (s. Analytischer Teil).

Darstellung der Acetylverbindung von 1,1,1-Trichlor-2-phenyl-äthanol (XXX).

3 g Trichlormethylphenyl-carbinol werden mit 25 ml Essigsäureanhydrid und 2 g gepulvertem, wasserfreiem Natriumacetat 3 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Nach Erkalten des Reaktionsgemisches gießt man dieses unter starkem Rühren in 100 ml Eiswasser und rührt so lange, bis das ausgefallene Öl zu kristallisieren beginnt. Man filtriert die Kristalle ab, wäscht mit Wasser und kristallisiert unter Zusatz von Aktivkohle aus Alkohol um. Ausbeute: 85 % d.Th., farblose Kristalle, Schmelzp. 89 °C (Lit.¹⁷²) 87,5 °C).

Analyse:

$C_{10}H_9Cl_3O_2$ Mol.-Gew.: 267,6

Berechnet % : Cl 39,75

Gefunden % : 39,58.

Darstellung der Benzoylverbindung von 1,1,1-Trichlor-2-phenyl-äthanol (XXXI).

3 g Trichlormethylphenyl-carbinol werden in 9 ml wasserfreiem Pyridin gelöst und nach Zugabe von 2 g Benzoylchlorid einige Minuten

erhitzt. Nach Abkühlen gießt man das Reaktionsgemisch in 50 ml Eiswasser und rührt so lange, bis das Öl erstarrt. Die Kristalle werden filtriert, mit 5 % Natriumcarbonatlösung gewaschen und unter Zusatz von Aktivkohle aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute: 80 % d.Th., weisse Kristalle, Schmelzp. 99 °C (Lit.¹⁵³) 97 - 8 °C).

Analyse:

$C_{15}H_{11}Cl_3O_2$ Mol.-Gew.: 329,6

Berechnet % : Cl 32,27

Gefunden % : 32,21.

2,2,2,2 1,1,1-Trichlor-2-(4-methylphenyl)-äthanol (II)

Aus 12 g (0,1 Mol) p-Tolylaldehyd, 95,6 g (0,8 Mol) Chloroform und 28,5 g (0,5 Mol) KOH erhält man nach Vorschrift 2.2.1 24,1 g Rohöl. Unter Vacuum destilliert das Produkt bei 95 - 96 °C/0,2 Torr über und man erhält 23,2 g reines Trichlormethylcarbinol.

Ausbeute: 97 % d.Th. Nach Animpfen kristallisiert das Öl sofort. Schmelzp. 63 °C (Lit.¹⁵³),⁸⁴) 63-4 °C, 58-9 °C).

Analyse:

$C_9H_9Cl_3O$ Mol.-Gew.: 239,6

Berechnet % : Cl 44,40

Gefunden % : 44,34.

Acetylderivat von 1,1,1-Trichlor-2-(4-methylphenyl)-äthanol (XXXII). Weisse Kristalle, Schmelzp. 108 °C (Lit.^{8,68,84}) 105-9).

Ausbeute: 80 % d.Th.

Analyse:

$C_{11}H_{11}Cl_3O_2$ Mol.-Gew.: 281,6

Berechnet % : Cl 37,77

Gefunden % : 37,63.

Benzoylderivat von 1,1,1-Trichlor-2-(4-methylphenyl)-äthanol (XXXIII). Weisse Kristalle, Schmelzp. 101 °C (Lit.^{84,153}) 94-5°C, 100-101 °C)

Analyse:

$C_{16}H_{13}Cl_3O_2$ Mol.-Gew.: 343,7

Berechnet % : Cl 30,95

Gefunden % : 30,77.

2.2.2.3 1,1,1-Trichlor-2-(4-isopropylphenyl)-äthanol (III)

Man erhält nach Vorschrift 2.2.1 aus 14,8 g (0,1 Mol) Cuminaldehyd, 95,6 g (0,8 Mol) Chloroform und 28 g (0,5 Mol) KOH 21,6 g Rohöl. Rein-Trichlormethylcarbinol destilliert im Vacuum bei 115-8 °C/0,2 Torr. Ausbeute: 81 % d.Th. Das gelbliche Öl kristallisiert nach 2 Tagen. Schmelzp. 58 °C.

Analyse:

$C_{11}H_{13}Cl_3O$	Mol.-Gew.: 267,6		
Berechnet % :	C 49,37	H 4,91	Cl 39,75
Gefunden % :	49,11	4,80	39,78.

2.2.2.4 1,1,1-Trichlor-2-(2-chlorphenyl)-äthanol (IV)

Die Herstellung wurde wie unter 2.2.1 beschrieben durchgeführt. Aus 14,1 g (0,1 Mol) o-Chlorbenzaldehyd, 95,6 g (0,8 Mol) Chloroform und 28,5 g (0,5 Mol) KOH erhält man 24,5 g Rohöl, welches durch Vacuumdestillation gereinigt wird. Siedep. 103-5°C/0,5 Torr. Ausbeute: 29,2 g, 81 % d.Th. Das weisse Öl kristallisiert nach 10- bis 12-tägigem Stehen im Kühlschrank aus. Schmelzp. 45 °C. Dieser Körper war bisher nur als Öl bekannt (Lit.^{68,85}).

Analyse:

$C_8H_6Cl_4O$	Mol.-Gew.: 260,0
Berechnet % :	Cl 54,55
Gefunden % :	54,51.

2.2.2.5 1,1,1-Trichlor-2-(3-chlorphenyl)-äthanol (V)

Nach Vorschrift 2.2.1 erhält man aus 14,1 g (0,1 Mol) m-Chlorbenzaldehyd, 95,6 g (0,8 Mol) Chloroform und 28,5 g (0,5 Mol) KOH 26,4 g Rohöl. Man gewinnt nach Reinigung durch Vacuumdestillation - Siedep. 111-113 °C/0,6 Torr - (Lit.⁶⁸) 165-70°C/30 Torr) 23,2 g weiss-grünli Öl; Ausbeute: 89 % d.Th., welches nach 6-monatigem Stehen im Kühlschrank nicht kristallisiert. Dies ist von den 16 hergestellten aromatische Trichlormethylcarbinolen das einzige Produkt, welches nicht in kristalliner Form erhalten werden konnte.

Analyse:

$C_8H_6Cl_4O$ Mol.-Gew.: 260,0

Berechnet % : Cl 54,55

Gefunden % : 54,39.

Acetylverbindung von 1,1,1-Trichlor-2-(3-chlorphenyl)-äthanol (XXXIV):
 weisse Kristalle, Schmelzp. 60 °C, (Lit.^{68,84}) 59-60,5, 59-60 °C),
 Ausbeute: 82 % d.Th.

Analyse:

$C_{10}H_8Cl_4O_2$ Mol.-Gew.: 302,0

Berechnet % : Cl 46,96

Gefunden % : 46,82.

Benzoylverbindung von 1,1,1-Trichlor-2-(3-chlorphenyl)-äthanol (XXXV):
 weisse Kristalle, Schmelzp. 92 °C (Lit.⁸⁴) 92-3 °C), Ausbeute: 80 % d.Th.

Analyse:

$C_{15}H_{10}Cl_4O_2$ Mol.-Gew.: 364,1

Berechnet % : Cl 38,95

Gefunden % : 38,86.

2.2.2.6 1,1,1-Trichlor-2-(4-chlorphenyl)-äthanol (VI)

Aus 14,1 g (0,1 Mol) p-Chlorbenzaldehyd, 95,6 g (0,8 Mol) Chloroform
 und 28,5 g (0,5 Mol) KOH gewinnt man nach 2.2.1 26,1 g Rohöl.

Die Aufarbeitung des Rohöles geschieht durch Vacuumdestillation,
 Siedep. 107-8 °C/0,4 Torr (Lit.⁶⁸) 180-3 °C/23 Torr). Ausbeute:
 23,8 g, 92 % d.Th.. Das schwach gelbliche Öl kristallisiert nach
 Animpfen in 2 - 3 Stunden oder nach 8-tägigem Stehen im Kühl-
 schrank. Schmelzp. 47 °C (Lit.^{8,68,86}): wird bisher nur als Öl
 beschrieben).

Analyse:

$C_8H_6Cl_4O$ Mol.-Gew.: 260,0

Berechnet % : Cl 54,55

Gefunden % : 54,43.

Acetylverbindung von 1,1,1-Trichlor-2-(4-chlorphenyl)-äthanol (XXXVI):
 Schmelzp. 124 °C (Lit.^{68,86}) 124,5-125 °C, 120-1 °C). Ausbeute: 80 % d.Th.

Analyse:

$C_{10}H_8Cl_4O_2$ Mol.-Gew.: 302,0

Berechnet % : Cl 46,96

Gefunden % : 46,87.

Benzoylverbindung von 1,1,1-Trichlor-2-(4-chlorphenyl)-äthanol(XXXVII):
Schmelzp. 130 °C (Lit.⁸⁶) 128-9 °C), Ausbeute: 75 % d.Th.

Analyse:

$C_{15}H_{10}Cl_4O$ Mol.-Gew.: 364,1

Berechnet % : Cl 38,95

Gefunden % : 38,91.

2.2.2.7 1,1,1-Trichlor-2-(2-methoxyphenyl)-äthanol (VII)

Nach Vorschrift 2.2.1 erhält man aus 13,6 g (0,1 Mol) o-Anisaldehyd, 95,6 g (0,8 Mol Chloroform und 28,5 g (0,5 Mol) KOH 26,4 g Rohöl.

Die Reinigung wird durch Vacuumdestillation durchgeführt.

Siedep. 110-112 °C/0,2 Torr. Ausbeute: 24,4 g, 96 % d.Th.

Das dickflüssige, schwach gelbliche Öl kristallisiert nach 3-monatigem Stehen im Kühlschrank nicht aus; erst nach Waschen des Öles mit 10 %iger Salzsäure und Wasser sowie anschliessender Trocknung ist es gelungen, das Produkt nach mehrmaligem Reiben mit dem Glasstab in kristalliner Form zu erhalten. Weisse Kristalle, Schmelzp. 55 °C (Lit.⁸⁾ 55 °C).

Analyse:

$C_9H_9Cl_3O_2$ Mol.-Gew.: 255,6

Berechnet % : Cl 41,62

Gefunden % : 41,55.

Acetylverbindung von 1,1,1-Trichlor-2-(2-methoxyphenyl)-äthanol(XXXVIII):
Weisse Kristalle, Schmelzp. 56 °C (Lit.⁶⁸) 56-57 °C), Ausbeute: 82 % d.Th.

Analyse:

$C_{11}H_{11}Cl_3O_3$, Mol.-Gew.: 297,6

Berechnet % : Cl 35,74

Gefunden % : 35,61.

2,2,2,8 1,1,1-Trichlor-2-(4-methoxyphenyl)-äthanol (VIII)

Der allgemeinen Vorschrift (2.2.1) folgend, präpariert man aus 13,6 g (0,1 Mol) Anisaldehyd, 95,6 g (0,8 Mol) Chloroform und 28,5 g (0,5 Mol) KOH 26,6 g Rohöl. Dies ergab nach Vacuumdestillation 25,1 g Produkt, 98 % d.Th. Ausbeute, Siedep. 132-4 °C/0,4 Torr. Das gewonnene Öl kristallisiert sofort. Farblose Kristalle, Schmelzp. 57 °C (Lit.^{8,153}) 57 °C, 55-56 °C).

Analyse:

$C_9H_9Cl_3O_2$ Mol.-Gew.: 255,6

Berechnet % : Cl 41,62

Gefunden % : 41,69.

Acetylverbindung von 1,1,1-Trichlor-2-(4-methoxyphenyl)-äthanol (XXXIX). Farblose Kristalle, Schmelzp. 84 °C (Lit.^{68,153}) 81,5-82 °C, 79-81 °C). Ausbeute: 85 % d.Th.

Analyse:

$C_{11}H_{11}Cl_3O_2$ Mol.-Gew.: 297,6

Berechnet % : Cl 35,74

Gefunden % : 35,68.

Methyläther von 1,1,1-Trichlor-2-(4-methoxyphenyl)-äthanol (XL):

In einen mit Rührer versehenen 500 ml-Dreihalskolben wiegt man 51,1 g (0,2 Mol) Trichlormethyl-4-methoxyphenylcarbinol, 70 ml Wasser bei 0 °C und 50,4 g (0,4 Mol) Dimethylsulfat und tropft innerhalb einer Stunde 8 g (0,2 Mol) NaOH in 70 ml Wasser gelöst zu dem Reaktionsgemisch. Nach 24 Stunden Stehen extrahiert man die organische Phase mit Chloroform und zieht nach der Trocknung das Chloroform ab. Das gewonnene, ölige Produkt destilliert im Vacuum bei 98 - 9 °C ab. Farblose Kristalle, Schmelzp. 65 °C.

Analyse:

$C_{10}H_{11}Cl_3O_2$ Mol.-Gew.: 269,6

Berechnet % : Cl 39,45

Gefunden % : 39,33.

2.2.2.9 1,1,1-Trichlor-2-(2,4-dimethoxyphenyl)-äthanol (IX)

Aus 16,6 g (0,1 Mol) 2,4-Dimethoxy-benzaldehyd, 95,6 g (0,8 Mol) Chloroform und 28,5 g (0,5 Mol) KOH erhält man nach Vorschrift 2.2.1 26,8 g Rohöl. Das Trichlormethylcarbinol kristallisiert schon aus dem Rohprodukt leicht aus und man gewinnt 26,2 g Trichlormethylcarbinol = 92 % Ausbeute d.Th. Schmelzpt. 69 °C (Aus P.ä. 40 - 60 °C). Das Rohöl kann auch durch Vacuumdestillation gereinigt werden, - Siedep. 162-4 °C/2 Torr - wobei schwache HCl-Abspaltung auftritt.

Analyse:

$C_{10}H_{11}Cl_3O_3$	Mol.-Gew.: 285,6		
Berechnet % :	C 42,05	H 3,88	Cl 37,24
Gefunden % :	41,60	3,61	37,19.

2.2.2.10 1,1,1-Trichlor-2-(3,4-methylenedioxyphenyl)-äthanol (X)

Nach Vorschrift 2.2.1 erhält man aus 15 g (0,1 Mol) Heliotropin, 95,6 g (0,8 Mol) Chloroform und 28,5 g (0,5 Mol) KOH 27,9 g Rohöl. Das Rohprodukt destilliert im Vacuum bei 132 - 5°C/0,2 Torr. Ausbeute: 93 % d.Th., 24,9 g. Das ölige Trichlormethylcarbinol kristallisiert erst nach Behandlung mit 10 %iger Salzsäure - wie unter 2.2.2.7 beschrieben - aus. Schmelzpt. 54 °C.

Analyse:

$C_9H_7Cl_3O$	Mol.-Gew.: 269,5		
Berechnet % :	C 40,10	H 2,62	Cl 39,46
Gefunden % :	40,32	2,62	39,34.

2.2.2.11 1,1,1-Trichlor-2-(4-dimethylaminophenyl)-äthanol (XI)

Nach der allgemeinen Vorschrift 2.2.1 werden aus 14,9 g (0,1 Mol) p-Dimethylamino-benzaldehyd, 95,6 g (0,8 Mol) Chloroform und 28,5 g (0,5 Mol) KOH 26,5 g kristallisiertes Roh-Trichlormethylcarbinol erhalten. Aus P.ä. (40 - 60 °C) gewinnt man durch Umkristallisation 25,8 g Rein-Trichlormethylcarbinol. Ausbeute: 96 % d.Th. Farblose Kristalle, Schmelzpt. 111 °C (Lit.⁸⁾ 110-111 °C).

Analyse:

$C_{10}H_{12}Cl_3NO$ Mol.-Gew.: 268,6

Berechnet % : Cl 39,60

Gefunden % : 39,48.

Methyläther (XLI) von 1,1,1-Trichlor-2-(4-dimethylaminophenyl)-
äthanol (XI): Farblose Kristalle, Schmelzp. 70 °C.

Analyse:

$C_{11}H_{14}Cl_3NO$ Mol.-Gew.: 282,6

Berechnet % : Cl 37,63 C 46,74 H 5,00 N 4,06

Gefunden % : 37,51. 46,49 4,86 5,07

Acetylverbindung von 1,1,1-Trichlor-2-(4-dimethylaminophenyl)-
äthanol (XLII): Bräunliche Kristalle, Schmelzp. 89 °C.

Analyse:

$C_{12}H_{14}Cl_3NO_2$ Mol.-Gew.: 310,6

Berechnet % : Cl 34,24

Gefunden % : 34,09.

Nach 2.2.1 wurden noch folgende Verbindungen hergestellt :

2.2.2.12 1,1,1-Trichlor-2-(3-hydroxyphenyl)-äthanol (XII)

Aus dem Rohöl wurde durch Zugabe von 15 %iger Salzsäure das Roh-
Trichlormethylcarbinol ausgefällt und aus Alkohol umkristalli-
siert. Weisse Kristalle, Schmelzp. 179 °C, Ausbeute: 92 % d.Th.

Analyse:

$C_8H_7Cl_3O_2$ Mol.-Gew.: 241,5

Berechnet % : C 39,79 H 2,93 Cl 44,04

Gefunden % : 39,99 3,16 43,87.

Diacetatverbindung von 1,1,1-Trichlor-2-(3-hydroxyphenyl)-
äthanol (XLIII): Weisse Kristalle, Schmelzp. 72 °C.

Analyse:

$C_{12}H_{11}Cl_3O_4$ Mol.-Gew.: 325,6

Berechnet % : Cl 32,67

Gefunden % : 32,51.

2.2.2.13 1,1,1-Trichlor-2-(4-hydroxyphenyl)-äthanol-diacetat (XLIV).

Das gewonnene Rohöl wurde mit der 3-fachen Menge an Essigsäureanhydrid 8 Stunden unter Rückfluß gekocht, anschliessend auf Eis gegossen, die bräunlichen Kristalle filtriert und aus Alkohol umkristallisiert. Weisse Kristalle, Schmelzp. 156 °C (Lit.⁸⁾ 155 °C). Ausbeute: 30 % d.Th.

Analyse:

$C_{12}H_{11}Cl_3O_4$ Mol.-Gew.: 325,6
Berechnet % : Cl 32,67
Gefunden % : 32,46.

Das Rein-Trichlormethylcarbinol (XIII) wurde durch Entacetylierung mit 40 %iger Methyaminlösung gewonnen (nach Lit.⁷⁰). Weissgrünliche Kristalle, Schmelzp. 86 °C (Lit.⁷⁰) 84-87 °C).

Analyse:

$C_8H_7Cl_3O_2$ Mol.-Gew.: 241,5
Berechnet % : Cl 44,04
Gefunden % : 43,89.

2.2.2.14 1,1,1-Trichlor-2-(3-nitrophenyl)-äthanol (XIV)

Aus dem Rohöl wurde das Rein-Trichlormethylcarbinol durch Vacuumdestillation gewonnen. Siedep. 157-60 °C/0,4 Torr. Honigartiges grünliches Öl, welches sofort kristallisiert. Schmelzp. 92 °C, Ausbeute: 67 % d.Th.

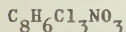
Analyse:

$C_8H_6Cl_3NO_3$ Mol.-Gew.: 270,5
Berechnet % : C 35,52 H 2,24 Cl 39,32 N 5,17
Gefunden % : 35,46 2,55 39,34. 5,15.

2.2.2.15 1,1,1-Trichlor-2-(4-nitrophenyl)-äthanol (XV)

Die Reaktion wurde nach 2.2.1 unter Zusatz von 20 ml Triäthylamin durchgeführt. Aus dem Rohöl wird Trichlormethylcarbinol, wie unter 2.2.2.12 beschrieben, gewonnen. Ausbeute: 79 % d.Th. Bräunliche Kristalle, Schmelzp. 107 °C (Lit.¹²) 95-97 °C).

Analyse:



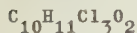
Mol.-Gew.: 270,5

Berechnet % :	C	35,52	H	2,24	Cl	39,32	N	5,17
Gefunden % :		35,60		2,33		39,18.		5,23.

2.2.2.16 1,1,1-Trichlor-2-methyl-2-(4-methoxyphenyl)-äthanol (VIII)

Grünliches viskoses Öl, Siedep. 134 - 6°C/0,3 Torr, welches sofort kristallisiert, Schmelzp. 67 °C. Ausbeute: 65 % d.Th.

Analyse:



Mol.-Gew.: 269,6

Berechnet % :	C	44,54	H	4,12	Cl	39,45
Gefunden % :		44,66		4,50		39,37.

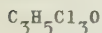
2.2.3 Herstellung von aliphatischen Trichlormethylcarbinolen.

Bei der Herstellung von aliphatischen Trichlormethylcarbinolen wurde nach der unter 2.2.1 beschriebenen Vorschrift gearbeitet, jedoch mit jeweils den doppelten Mengen Aldehyd, Chloroform und KOH (0,2, 1,6 und 1 Mol). Folgende Verbindungen wurden dargestellt.

2.2.3.1 1,1,1-Trichlor-propanol-(2) (XVI) aus Acetaldehyd.

Weisse, nadelförmige Kristalle (aus Pä. 40-60 °C), Schmelzp. 51 °C (Lit.⁹⁶) 50 °C), Ausbeute: 52 % d.Th.

Analyse:



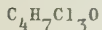
Mol.-Gew.: 163,5

Berechnet % :	Cl	65,08
Gefunden % :		64,86.

2.2.3.2 1,1,1-Trichlor-butanol-(2) (XVII) aus Propionaldehyd.

Weisses, dünnflüssiges Öl, Siedep. 29 °C/0,5 Torr (Lit.⁸⁶) 99 °C/680 Torr), Ausbeute: 60 % d.Th.

Analyse:



Mol.-Gew.: 177,5

Berechnet % : Cl 59,93

Gefunden % : 59,57.

2.2.3.3 1,1,1-Trichlor-pentanol-(2) (XVIII) aus Butyraldehyd.

Weisses, dünnflüssiges Öl, nach einigen Wochen Stehens gelblich.
Siedep. 41 °C/0,5 Torr (Lit.⁸⁶) 115 °C/686 Torr), Ausbeute: 53 %
d.Th.

Analyse:

$C_5H_9Cl_3O$ Mol.-Gew.: 191,5

Berechnet % : Cl 55,54

Gefunden % : 55,32.

3,5-Dinitrobenzoat von 1,1,1-Trichlor-pentanol-(2) (XLVI).

Weissgraue Kristalle, Schmelzp. 88 °C (aus Äthanol)

Analyse:

$C_{12}H_{11}Cl_3N_2O_6$ Mol.-Gew.: 385,6

Berechnet % : Cl 27,58

Gefunden % : 27,51.

2.2.3.4 1,1,1-Trichlor-3-methylbutanol-(2) (XIX) aus Isobutyraldehyd.

Dünnflüssiges, weisses Öl, Siedep. 29 °C/0,5 Torr (Lit.⁸⁶) 105 °C/
674 Torr). Ausbeute: 65 % d.Th.

Analyse:

$C_5H_9Cl_3O$ Mol.-Gew.: 191,5

Berechnet % : Cl 55,54

Gefunden % : 55,41.

3,5-Dinitrobenzoat von 1,1,1-Trichlor-3-methylbutanol-(2) (XLVII).

Weiss-gelbliche Kristalle, Schmelzp. 91 °C.

Analyse:

$C_{12}H_{11}Cl_3N_2O_6$ Mol.-Gew.: 385,6

Berechnet % : Cl 27,58

Gefunden % : 27,47.

2.2.3.5 1,1,1-Trichlor-3-äthylpentanol-(2) (XX) aus 2-Äthylbutyraldehyd.

Weisses Öl, Siedep. 71 °C/0,5 Torr, Ausbeute: 78 % d.Th.

Analyse:

$C_7H_{13}Cl_3O$	Mol.-Gew.: 219,6			
Berechnet % :	C 38,28	H 5,98	Cl 48,44	
Gefunden % :	38,38	5,89	48,23.	

Phenylisocyanatverbindung von 1,1,1-Trichlor-3-äthylpentanol-(2) (XLVIII).

Weisse Kristalle, Schmelzp. 73 °C

Analyse:

$C_{14}H_{18}Cl_3NO_2$	Mol.-Gew.: 338,7			
Berechnet % :	Cl 31,40			
Gefunden % :	31,31.			

2.2.3.6 1,1,1-Trichlor-hexanol-(2) (XXI) aus Valeraldehyd.

Weisses Öl, das nach einigen Tagen schwachgelbe Färbung annimmt.
Siedep. 53 °C/0,4 Torr. (Lit.⁸⁶⁾ 108 °C/673 Torr), Ausbeute: 44 % d.Th.

Analyse:

$C_6H_{11}Cl_3O$	Mol.-Gew.: 205,6			
Berechnet % :	Cl 51,75			
Gefunden % :	51,62.			

2.2.3.7 1,1,1-Trichlor-3-methylpentanol-(2) (XXII) aus Isovaleraldehyd.

Weisses bis schwach gelbes, dünnflüssiges Öl. Siedep. 42 °C/0,3 Torr.
Ausbeute: 61 % d.Th.

Analyse:

$C_6H_{11}Cl_3O$	Mol.-Gew.: 205,6			
Berechnet % :	C 34,56	H 5,40	Cl 51,75	
Gefunden % :	35,29	5,57	51,33.	

(Die Substanz nimmt beim Abwiegen an der Luft an Gewicht ab).

2.2.3.8 1,1,1-Trichlor-heptanol-(2) (XXIII) aus Capronaldehyd.

Weisses Öl, Siedep. 61 °C/0,3 Torr, Ausbeute: 26 % d.Th.

Analyse:

$C_7H_{13}Cl_3O$ Mol.-Gew.: 219,6

Berechnet % : C 38,28 H 5,97 Cl 48,44

Gefunden % : 39.29 6.03 48,01.

*

2.2.3.9 1,1,1-Trichlor-3-äthylheptanol-(2) (XXIV) aus 2-Äthyl-capronaldehyd.

Weisses Öl, Siedep. 45 °C/0,3 Torr (Lit.⁶⁹) 135-40 °C/16 Torr),
Ausbeute: 77 % d.Th.

Analyse:

$C_9H_{17}Cl_3O$ Mol.-Gew.: 247,6

Berechnet % : Cl 42,95

Gefunden % : 42,71.

2.2.3.10 1,1,1-Trichlor-2-methyl-4-diäthylaminobutanol-(2) (XXIX)
aus 1-Diäthylamino-3-butanon.

Gelbes, dickflüssiges Öl, Siedep. 95-7 °C/0,4 Torr, Ausbeute: 79 % d.Th.

Analyse:

$C_9H_{18}Cl_3NO$ Mol.-Gew.: 262,7

Berechnet % : C 41,14 H 6,92 Cl 40,50

Gefunden % : 41,15 6,87 40,45.

2.2.3.11 1,1,1-Trichlor-2-methyl-4-dimethoxybutanol-(2) (XXVIII)
aus 1,1-Dimethoxy-3-butanon.

Gelbliche Kristalle, Schmelzp. 63 °C (aus P.A. 40-60 °C),
Ausbeute: 68 % d.Th.

Analyse:

$C_7H_{13}Cl_3O_3$ Mol.-Gew.: 251,6

Berechnet % : C 33,41 H 5,22 Cl 42,28

Gefunden % : 33,37 5,26 42,21.

* Die Substanz nimmt beim Abwiegen an der Luft an Gewicht ab.

2.2.4 Spaltung der aromatischen Trichlormethylcarbinole mit Ag^+ , Wasser und Essigsäure.

Allgemeine Vorschrift für die Spaltung von Trichlormethylcarbinolen: In einen 2 l-Drehalskolben, der mit Rückflußkühler, KPG-Rührer und Heizung versehen ist, werden 1500 ml dest. Wasser, 40 ml Essigsäure und 25 g (0,15 Mol) Silberacetat eingewogen. Danach erhöht man die Ölbadtemperatur auf 100 °C, gibt unter starkem Rühren 0,05 Mol Trichlormethylcarbinol in den Kolben und kocht so lange unter Rückfluß, bis kein Silberion titrimetrisch mehr nachweisbar ist. (Abspaltgeschwindigkeit von Cl^- von verschiedenen Trichlormethylcarbinolen: siehe Tabelle X, S.37-38). Die heiße Hydrolysat-Lösung wird abfiltriert und der Silberniederschlag 2 x mit 100 ml Wasser aufgekocht, filtriert und die Lösung zum ersten Filtrat gegeben. Über Nacht in den Kühlschrank gestellt, fallen aus der Lösung meist nadelförmige, schwach gelbe, graue oder grünliche Kristalle aus.

Nach Abfiltrieren des Niederschlages wird die Mutterlauge im Vacuum eingeengt, um weitere Substanz zu isolieren. Wenn das Glyoxal als Öl ausfällt, wird mit Wasser unter Zusatz von A-Kohle aufgekocht, die Lösung filtriert, eingeengt und kristallisiert. Das Roh-Produkt wird aus Wasser oder Alkohol-Wasser 1:1 umkristallisiert.

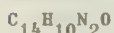
2.2.4.1 Mandelsäure (XXV) aus 1,1,1-Trichlor-2-phenyl-äthanol (I).

11,3 g (0,05 Mol) Trichlormethylphenylcarbinol und 25 g (0,15 Mol) Silberacetat werden in 980 ml Wasser und 20 ml Eisessig gegeben und 140 Stunden lang gekocht. Das Silberchlorid wird abfiltriert und 2 x mit 100 ml heissem Wasser gewaschen. Die Lösung wird im Vacuum eingeengt. Der gewonnene ölige Rückstand von 6,3 g wird aus heissem Benzol unter Aktivkohlezusatz umkristallisiert. Man erhält 3,46 g (45 % d. Th.). Weiße Kristalle, Schmelzp. 118 °C. Ein Misch-Schmelzp. mit gekaufter Mandelsäure zeigt keine Depression.

2.2.4.2 Chinoxalin des 3-Hydroxyphenylglyoxals (XLIX).

Nach Vorschrift 2.2.4 werden 12,05 g (0,05 Mol) Trichlormethyl-3-hydroxyphenylcarbinol und 25 g (0,15 Mol) Silberacetat in 1500 ml Wasser und 40 ml Eisessig 35 Stunden lang gekocht. Zu dem Filtrat gibt man 4 g o-Phenylendiamin in 20 ml heissem Wasser gelöst zu. Über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen, fallen 1,1 g leichte, voluminöse gelbliche Kristalle aus. Ausbeute: 10 % d.Th. Schmelzp. 175 °C (aus Äthanol-Wasser 1:1) (Lit.³⁰²) 169 °C), seidige, schwach gelbe Nadeln.

Analyse:



Mol.-Gew.: 222,3

Berechnet % : C 75,65 H 4,54 N 12,60

Gefunden % : 75,83 4,33 12,96.

2.2.4.3 4-Hydroxyphenylglyoxalhalbhydrat (L) aus 1,1,1-Trichlor-2-(4-hydroxyphenyl)-äthanol (XIII).

Aus 12,05 g (0,05 Mol) Trichlormethyl-4-hydroxyphenylcarbinol und 25 g (0,15 Mol) Silberacetat erhält man nach Vorschrift 2.2.4 5,62 g 4-Hydroxyphenylglyoxalhalbhydrat. Dies entspricht einer Ausbeute von 75 % d.Th.. Grünlich-weiße Kristalle, Schmelzp. 111 °C, übereinstimmend mit der Lit.³⁰²).

2.2.4.4 4-Methoxyphenylglyoxalhalbhydrat (XXVI) aus 1,1,1-Trichlor-2-(4-methoxyphenyl)-äthanol (VIII).

Nach Vorschrift 2.2.4 fällt aus 12,77 g (0,05 Mol) VIII und 25 g (0,15 Mol) Silberacetat in 1500 ml Wasser mit 40 ml Eisessig nach Einengen des wässrigen Hydrolysats ein graues, dickflüssiges Öl aus. Das ausgeschiedene Öl wird mit Wasser aufgeköcht, mit A-Kohle versetzt, abfiltriert und eingeengt. Es fallen 5,2 g (53,6 % d.Th.) 4-Methoxyphenylglyoxalhalbhydrat aus. Weiße Kristalle, Schmelzp. 112 °C (Lit.⁸) 102 °C).

Chinoxalin des 4-Methoxyphenylglyoxals (LI): seidige Nadeln, Schmelzp. 102 °C (aus MeOH).

Analyse:

$C_{15}H_{12}N_2O$	Mol.-Gew.: 236,3		
Berechnet % :	C 76,24	H 5,13	N 11,85
Gefunden % :	76,22	5,15	11,97.

1,2-Dianilinoäthanverbindung des 4-Methoxyphenylglyoxals (LII).

Schwachgelbe, seidige Nadeln, Schmelzp. 118 °C.

Analyse:

$C_{25}H_{22}N_2O_2$	Mol.-Gew.: 358,5		
Berechnet % :	C 77,05	H 6,19	N 7,82
Gefunden % :	77,08	6,09	7,82.

2.2.4.5 4-Dimethylamino-phenylglyoxalhalbhydrat (XXVII) aus 1,1,1-Trichlor-2-(4-dimethylaminophenyl)-äthanol (XI).

Nach der allgemeinen Vorschrift erhält man aus 13,43 g (0,05 Mol) XI und 25 g (0,15 Mol) Silberacetat in 1500 ml Wasser und 40 ml Eisessig 7 g (75 % d.Th.) 4-Dimethylamino-phenylglyoxalhalbhydrat. Gelbe Kristalle, Schmelzp. 116 °C (aus Wasser:MeOH=1:1), (Lit.⁸⁾ 113 - 114 °C).

Chinoxalin des 4-Dimethylaminophenylglyoxals: Gelbgrüne Kristalle, aus MeOH, Schmelzp. 147 °C.

Analyse:

$C_{16}H_{15}N_3$	Mol.-Gew.: 249,3		
Berechnet. % :	C 77,06	H 6,07	N 16,86
Gefunden % :	77,08	6,05	16,97.

1,2-Dianilinoäthanverbindung des 4-Dimethylamino-phenylglyoxals(LIII): Gelbliche Nadeln, Schmelzp. 174 °C.

Analyse:

$C_{24}H_{25}N_3O$	Mol.-Gew.: 371,5		
Berechnet % :	C 77,58	H 6,80	N 11,31
Gefunden % :	77,50	6,79	11,41.

2.2.4.6 3,4-Methylendioxyphenylglyoxalhydrat (LIV) aus 1,1,1-Trichlor-2-(3,4-methylendioxyphenyl)-äthanol (X).

Aus 13,48 g (0,05 Mol) X und 25 g (0,15 Mol) Silberacetat erhält man nach der allgemeinen Vorschrift 5,1 g (54 % d.Th.) 3,4-Methylendioxyphenylglyoxalhydrat. Schmelzp. 132 °C (aus Wasser)

Analyse:

$C_9H_8O_5$	Mol.-Gew.: 196,2		
Berechnet % :	C 55,10	H 4,11	
Gefunden % :	55,61	4,19.	

Chinoxalin des 3,4-Methylendioxyphenylglyoxals (LV):
Gelbliche Kristalle, Schmelzp. 166 °C (aus MeOH)

Analyse:

$C_{15}H_{10}N_2O_2$	Mol.-Gew.: 250,3		
Berechnet % :	C 71,98	H 4,04	N 11,19
Gefunden % :	72,00	4,11	11,44.

2.2.4.7 2,4-Dimethoxyphenylglyoxalhalbhydrat (LVI) aus 1,1,1-Trichlor-2-(2,4-dimethoxyphenyl)-äthanol (IX).

Nach 2.2.4 gewinnt man aus 14,28 g (0,05 Mol) IX mit 25 g (0,15 Mol) Silberacetat 7,2 g graufarbiges, öartiges Produkt. Nach Aufkochen des Öles mit Wasser unter A-Kohle-Zusatz, anschließender Filtration und Einengung der Lösung fällt nur bräunliches Öl, also kein kristallisiertes Produkt aus.
Ausbeute: 80 % d.Th.

Chinoxalin des 2,4-Dimethoxyphenylglyoxals (LVII):
Gelbliche Nadeln, Schmelzp. 83 °C (aus MeOH).

Analyse:

$C_{16}H_{14}N_2O_2$	Mol.-Gew.: 266,3		
Berechnet % :	C 72,15	H 5,31	N 10,52
Gefunden % :	72,30	5,13	10,91.

2.2.4.8 1-Methyl-2-(4-methoxyphenyl)-diketon (LIX) aus 1,1,1-Trichlor-2-methyl-2-(4-methoxyphenyl)-äthanol (LVIII).

Nach Vorschrift 2.2.4 erhält man aus 13,47 g (0,05 Mol) Trichlormethylcarbinol und 25 g (0,15 Mol) Silberacetat 5,8 g (65 % d.Th.) zitronengelbe Nadeln. Schmelzp. 46 °C (aus P. 40 - 60 °C).

Analyse:

$C_{10}H_{10}O_3$	Mol.-Gew.:	178,2		
Berechnet % :	C	67,40	H	5,65
Gefunden % :		67,75		5,82.

Chinoxalin des 1-Methyl-2-(4-methoxyphenyl)-diketons (LX);
Seidige Nadeln, Schmelzp. 91 °C (aus MeOH)

Analyse:

$C_{16}H_{14}N_2O$	Mol.-Gew.:	250,3		
Berechnet % :	C	76,77	H	5,63
			N	11,19
Gefunden % :		77,00		5,72
				11,20.

2.2.5 Spaltung der aliphatischen Trichlormethylcarbinole mit Ag^+ , Wasser und Essigsäure.

Die Spaltung wird, wie unter 2.2.4 beschrieben, ausgeführt. Das wässrige Hydrolysat wird mit Äther extrahiert. Nach Einengung des Aethers fielen weisse, plattenförmige Kristalle aus. Nach Abfiltrieren des Niederschlages (X-Hydroxy-carbonsäure) gibt man 4 g in 20 ml cc Schwefelsäure, 30 ml Wasser und 100 ml 95 %iges Aethanol gelöste 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung zu dem Filtrat. Die ausgefallenen roten Kristalle werden filtriert, mit Alkohol mehrmals gewaschen und aus Nitromethan umkristallisiert.

2.2.5.1 2-Hydroxyisovaleriansäure (LXI) und Isopropylglyoxal-bis-2,4-dinitrophenylhydrazon (LXII) aus 1,1,1-Trichlor-3-methylbutanol-(2) (XIX).

Nach Vorschrift 2.2.5 werden aus 9,59 g (0,05 Mol) XIX und 25 g (0,15 Mol) Silberacetat 3,4 g (53,8 % d.Th.) 2-Hydroxyisovaleriansäure, Schmelzp. 82 °C (Lit. 82-86 °C) und 1,5 g (6,4 % d.Th. Isopropylglyoxal-bis-2,4-dinitrophenylhydrazon, Schmelzp. 268 °C (aus Nitromethan) gewonnen.

Analyse:

$C_5H_{10}O_3$ Mol.-Gew.: 118,1 Neutr.Äquivalent: 118,3

Berechnet % : C 50,81 H 8,53

Gefunden % : 50,78 8,36.

Anilinverbindung von α -Hydroxy-isovaleriansäure (LXIII):

Schmelzp. 132 °C (Lit. 133 °C)

Analyse:

$C_{11}H_{15}NO_2$ Mol.-Gew.: 193,2

Berechnet % : N 7,30

Gefunden % : 7,50.

Isopropylglyoxal-bis-2,4-dinitrophenylhydrazon (LXII):

Rote Kristalle, Schmelzp. 268 °C (aus Nitromethan)

Analyse:

$C_{17}H_{16}N_8O_8$ Mol.-Gew.: 460,4

Berechnet % : C 44,34 H 3,50 N 24,34

Gefunden % : 44,18 3,55 24,02.

2.2.5.2 2-Hydroxy-3,3-diäthylpropionsäure (LXIV) und 2-Äthylpropylglyoxal-bis-2,4-dinitrophenylhydrazon (LXV) aus 1,1,1-Trichlor-3-äthylpentanol-(2) (XX).

Aus 10,98 g (0,05 Mol) XX und 25 g (0,15 Mol) Silberacetat gewinnt man nach 2.2.5 3,8 g (51,9 % d.Th.) 2-Hydroxy-3,3-diäthylpropionsäure, Schmelzp. 84 °C (aus Wasser) und 1,1 g (4,5 % d.Th.) 2-Äthylpropylglyoxal-bis-2,4-dinitrophenylhydrazon.

Analyse:

$C_7H_{14}O_3$ Mol.-Gew.: 146,2 Neutr.Äquivalent: 145,9

Berechnet % : C 57,51 H 9,65

Gefunden % : 57,59 9,54.

2-Äthylpropylglyoxal-bis-2,4-dinitrophenylhydrazon (LXV):

Rote Kristalle, Schmelzp. 251 °C (aus Nitromethan)

Analyse:

$C_{19}H_{20}N_8O_8$ Mol.-Gew.: 488,5

Berechnet % :	C 46,71	H 4,13	N 22,94
Gefunden % :	46,28	4,36	22,94.

2.2.6 Präparative Arbeiten.

2.2.6.1 4-Methoxyphenyl-acetaldehyddimethylacetal und -diacetat aus 4-Methoxystyrol, Pb (OAc)₄, Methanol bzw. Eisessig.

Die Reaktion wurde, wie in der Literatur²⁷³⁾ beschrieben durchgeführt. In Methanol wurde mit 20 % Ausbeute das Dimethylacetal, Siedep. 81 °C/0,3 Torr und das gemischte Methyl-Acetyl-Derivat mit 55 % Ausbeute erhalten, Schmelzp. 63 °C. In Eisessig wurde das Diacetat mit 90 % Ausbeute gewonnen. Schmelzp. 52 °C (aus P.A. 40 - 60 °C).

2.2.6.2 Chlorierungsprodukte des 4-Methoxyphenyl-acetaldehyddimethylacetals.

In einen 250 ml Dreihalskolben, welcher mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehen ist, wiegt man 19,6 g (0,1 Mol) 4-Methoxyphenylacetaldehyddimethylacetal und 40 cm³ abs. Methylenchlorid ein. Bei einer Temperatur von 30 °C tropft man innerhalb einer halben Stunde 33,7 g (0,25 Mol) SO₂Cl₂ in 10 cm³ Methylenchlorid zum Kolbeninhalt. Danach lässt man eine Stunde lang unter Rückfluß kochen. Der Methylenchlorid wird abgezogen und der braune, die Schleimhaut ausserordentlich reizende ölige Rückstand von 27 g im Vacuum destilliert. Bei der Destillation verkohlte der gesamte Kolbeninhalt zu einem harzartigen festen Produkt.

25,2 g (0,1 Mol) 4-Methoxyphenylacetaldehyddiacetat und 50 ml abs. Methylenchlorid wiegt man in einen 250 ml-Dreihalskolben und tropft innerhalb einer halben Stunde 33,7 g (0,25 Mol) SO₂Cl₂ und 10 cm³ Methylenchlorid zu. Danach kocht man eine Stunde unter Rückfluß. Nach Abdestillation des überschüssigen SO₂Cl₂ und Methylenchlorid gewinnt man 34,9 g viskoses, rosafarbiges Öl.

Unter Vacuum erhält man 4 Fraktionen:

<u>Fraktion</u>	<u>Siedep. °C/Torr</u>	<u>Gef. % Cl</u>	<u>Schmelzp. °C</u>
1	118-20 /0,5	27,27	
2	128-32 /0,5	33,68	
3	140-44 /0,5	24,29	
4	175-77 /0,9	29,26	92

2.2.6.3 4-Methoxybenzalchlorid

Aus Anisaldehyd wurde nach Lit.²⁷⁵⁻²⁷⁷⁾ Methoxyphenylchloroform hergestellt, wovon 22,5 g (0,1 Mol), gelöst in 200 ml abs. Tetrahydrofuran, in einen mit Rührwerk, Tropftrichter, Thermometer und flüssiger N₂-Kühlung versehenen 500 ml-Dreihalskolben eingewogen wurden. Bei einer Temperatur von -90 °C wurden 32 g (0,1 Mol) n-Butyllithium, gelöst in 50 ml Hexan, innerhalb einer Stunde zugegeben. Nach 30 Minuten Rühren wurden 4,8 g (0,1 Mol) nach Lit.²⁸⁰⁾ hergestelltes Formylfluorid zugegeben. Nach einer Stunde Rühren bei -90 °C wurde die Reaktionsmischung aufgeheizt, THF abgezogen und anschliessend der Rückstand unter Vacuum abdestilliert, Siedep. 91-93 °C/0,7 Torr. Die weisse Flüssigkeit wurde nach einem Tag Stehen zuerst grünlich und dann infolge Zersetzung schwarz.

Analyse:

C₈H₈Cl₂O Mol.-Gew.: 191,1

Berechnet % : Cl 37,11

Gefunden % : 36,92.

2.2.6.4 1,1-Dichlor-1-fluor-2,2-(4-methoxyphenyl)-äthanol (LXVI).

In einen mit Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen 250 ml-Dreihalskolben werden 5 g Mg-Späne eingewogen, wozu man 46,78 g (0,2 Mol) p-Jodanisol gelöst in 120 ml abs. Aether zufließen läßt. Nach Auflösung des Mg kühlt man von aussen den Kolbeninhalt mit Eiswasser ab und tropft 16,1 g (0,1 Mol) 1,1-Dichlor-1-fluoresäuremethylester in 20 cm³ abs. Aether zu. Nach 15 Minuten Kochen kühlt man die Reaktionslösung ab und gibt 200 g Eis und danach

30 cm³ 15 %ige Salzsäurelösung zu. Die Aetherschicht wird abgetrennt, getrocknet und der Aether verdampft. Es fallen 28 g festes Produkt aus. Umkristallisiert aus P_a. gewinnt man 20,5 g (59 % d.Th.) reines Produkt. Gelbliche Kristalle, Schmelzp. 98 °C (aus P_a. 40-60 °C)

Analyse:

$C_{16}H_{15}Cl_2FO_3$ Mol.-Gew.: 345,2

Berechnet % : Cl 20,54

Gefunden % : 20,61.

3. ANALYTISCHER TEIL

3.1 Elementar-Analysen.

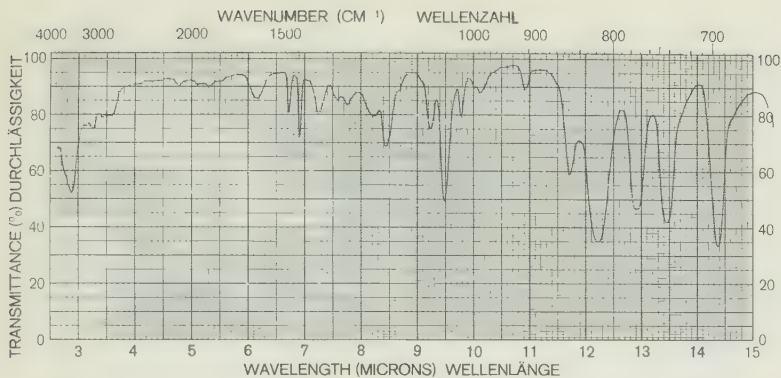
Die C-, H- und N-Analysen wurden in dem Mikroanalytischen Laboratorium Ilse Beetz, 8640 Kronach, Industriestrasse 10, durchgeführt. Das organisch gebundene Halogen wurde nach der Methode Simonyi und Mitarb.³⁰²⁻³⁾ in dem Fluorchlorkohlenstofflaboratorium der Chemischen Fabrik von Heyden AG bestimmt.

3.2 IR-Spektren von Trichlormethylcarbinolen und Glyoxalen.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte in KBr-Presslingen bzw. Film mit einem PERKIN-ELMER(Bodenseewerk)-Spektrophotometer Modell 21 bzw. 137 in der Analytischen Abteilung der Chemischen Fabrik von Heyden, wofür ich Frau Dr. M. Rohmer danke.

Die Trichlormethylcarbinole zeigen in ihrem IR-Spektrum bei 3350 - 3450 cm^{-1} für die OH-Gruppe und bei 720 - 830 cm^{-1} für die CCl_3 -Gruppe charakteristische Banden.

Die Spektren der Phenylglyoxale weisen bei 1640 - 1680 cm^{-1} für die C=O- und bei 1160 - 1175 cm^{-1} für die C-O-Halacetal-Gruppe starke Banden auf.

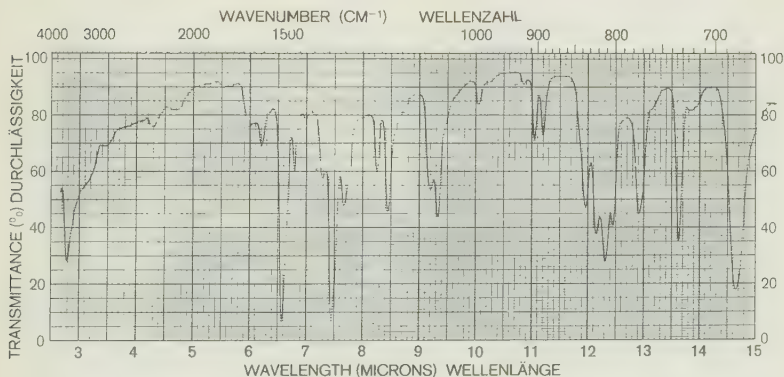


SAMPLE PROBE I	PHASE 6.0	SCAN SPEED GESCHWINDIGKEIT 7500	SPLIT SPALT 1
SOLVENT LÖSUNGSMITTEL		OPERATOR BEARBEITER 23	DATE DATUM 11.2.68
CONC. KONZENTRATION		REMARKS BEMERKUNGEN	
CELL PATH SCHICHTDICKE 1.40 mm 1.500 mm 1.60		<chem>c1ccccc1C(O)C(Cl)(Cl)Cl</chem> OH	
ORIGIN HERKUNFT	REFERENCE VERGLEICH		

No. 137 1281

P 143

1,1,1-Trichloro-2-phenyl-äthanol (in KBr)

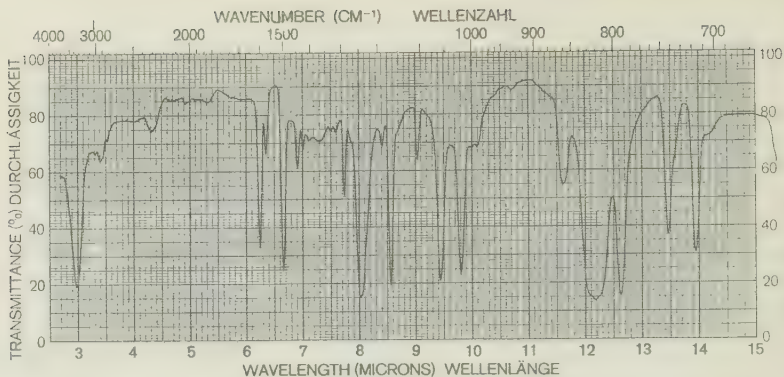


SAMPLE PROBE XIX	PHASE 6.0	SCAN SPEED GESCHWINDIGKEIT 7500	SPLIT SPALT 1
SOLVENT LÖSUNGSMITTEL		OPERATOR BEARBEITER 23	DATE DATUM 11.2.68
CONC. KONZENTRATION		REMARKS BEMERKUNGEN	
CELL PATH SCHICHTDICKE 1.40 mm 1.500 mm 1.60		<chem>O=[N](c1cccc(c1)C(O)C(Cl)(Cl)Cl)</chem> OH	
ORIGIN HERKUNFT	REFERENCE VERGLEICH		

No. 137 1281

P 143

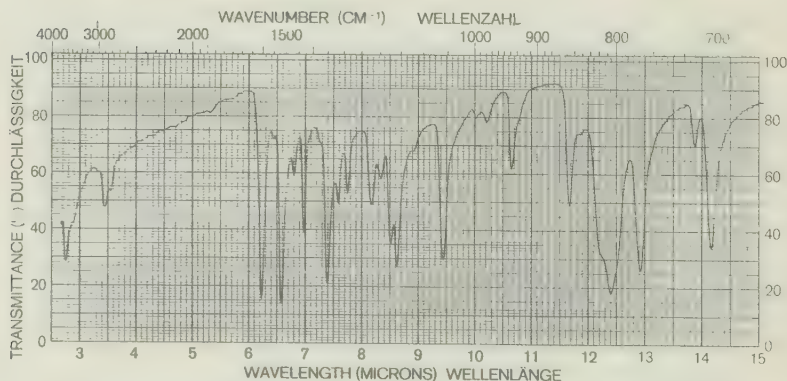
1,1,1-Trichloro-2-(3-nitrophenyl)-äthanol (in KBr)



SAMPLE PROBE VIII	PHASE	SCAN SPEED GESCHWINDIGKEIT	SPLIT SPALT
114	solvent LÖSUNGSMITTEL	OPERATOR BETRIEBER	DATE DATUM
1.63	CONC. KONZENTRATION	REMARKS BEMERKUNGEN	
	CELL PATH SCHICHTDICKE	<chem>COc1ccc(cc1)C(O)C(Cl)(Cl)Cl</chem>	
	REFERENCE VERGLEICH		

No. 137 1281

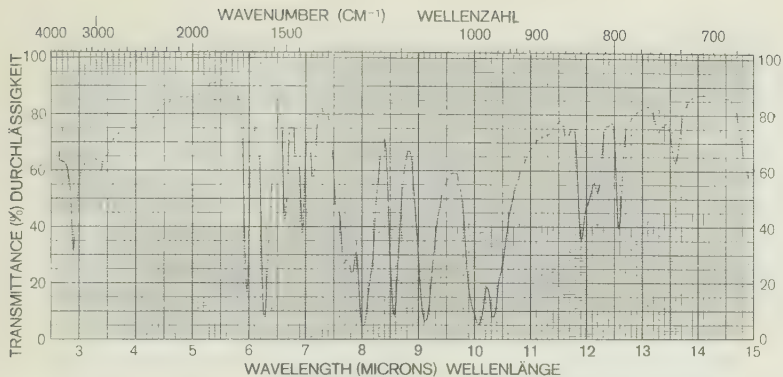
1,1,1-Trichlor-2-(4-methoxyphenyl)-äthanol (in KBr)



SAMPLE PROBE XI	PHASE	SCAN SPEED GESCHWINDIGKEIT	SPLIT SPALT
114	solvent LÖSUNGSMITTEL	OPERATOR BETRIEBER	DATE DATUM
1.63	CONC. KONZENTRATION	REMARKS BEMERKUNGEN	
	CELL PATH SCHICHTDICKE	<chem>CN(C)c1ccc(cc1)C(O)C(Cl)(Cl)Cl</chem>	
	REFERENCE VERGLEICH		

No. 137 1281

1,1,1-Trichlor-2-(4-dimethylaminophenyl)-äthanol (in KBr)

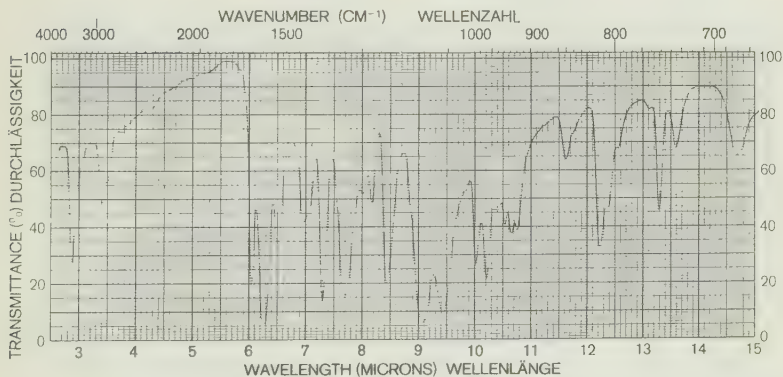


SAMPLE PROBE XXVI	PHASE <i>l</i>	SCAN SPEED GESCHWINDIGKEIT <i>Fast</i> SPLIT SPALT <i>l</i>
<i>l</i>	SOLVENT LÖSUNGSMITTEL	OPERATOR BEARBEITER <i>l</i>
<i>4.2.2</i>	CONC. KONZENTRATION	DATE DATUM <i>1.7.63</i>
ORIGIN HERKUNFT	CELL PATH SCHICHTDICKE <i>1.0 mm / 1.0 mm</i>	REMARKS BEMERKUNGEN
	REFERENCE VERGLEICH	<chem>CH3-O-C6H4-C(=O)-CHO · 1/2 H2O</chem>

No. 137 1281

F 1487

4-Methoxyphenylglyoxalhalbhydrat (in KBr)

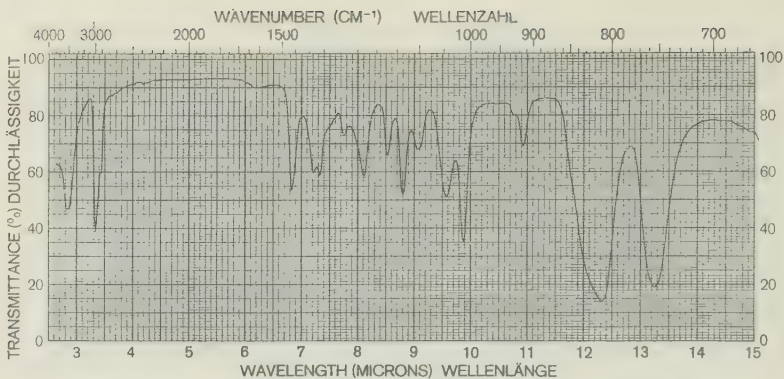


SAMPLE PROBE XXVII	PHASE <i>l</i>	SCAN SPEED GESCHWINDIGKEIT <i>Fast</i> SPLIT SPALT <i>l</i>
<i>l</i>	SOLVENT LÖSUNGSMITTEL	OPERATOR BEARBEITER <i>l</i>
<i>1.6.2.2</i>	CONC. KONZENTRATION	DATE DATUM <i>1.7.63</i>
ORIGIN HERKUNFT	CELL PATH SCHICHTDICKE <i>1.0 mm / 1.0 mm</i>	REMARKS BEMERKUNGEN
	REFERENCE VERGLEICH	<chem>CH3-N(C)C6H4-C(=O)-CHO · 1/2 H2O</chem>

No. 137 1281

F 1487

4-Dimethylaminophenylglyoxalhalbhydrat (in KBr)

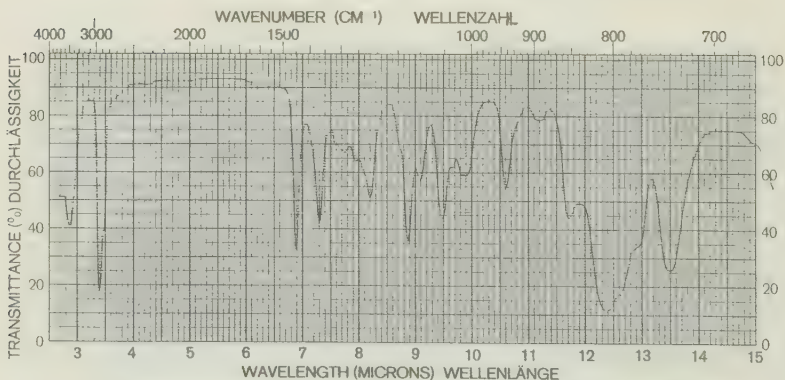


SAMPLE PROBE XIX W 1.76 1.76 ORIGIN HERKUNFT <i>H. 26.2</i>	PHASE <i>film</i> SOLVENT LÖSUNGSMITTEL CONC. KONZENTRATION CELL PATH SCHICHTDICKE <i>film</i> REFERENCE VERGLEICH	SCAN SPEED GESCHWINDIGKEIT <i>100</i> SLIT SPALT OPERATOR BEARBEITER <i>2.5</i> DATE DATUM <i>1.7.65</i> REMARKS BEMERKUNGEN $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CCl}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$
--	--	---

No. 137 1281

F 1402

1,1,1-Trichlor-3-methylbutanol-(2) (Film)



SAMPLE PROBE XX 1.76 1.76 ORIGIN HERKUNFT <i>H. 26.2</i>	PHASE <i>film</i> SOLVENT LÖSUNGSMITTEL CONC. KONZENTRATION CELL PATH SCHICHTDICKE <i>film</i> REFERENCE VERGLEICH	SCAN SPEED GESCHWINDIGKEIT <i>100</i> SLIT SPALT OPERATOR BEARBEITER <i>2.5</i> DATE DATUM <i>1.7.65</i> REMARKS BEMERKUNGEN $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CCl}_3 \\ \quad \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{OH} \end{array}$
--	--	--

No. 137 1281

F 1402

1,1,1-Trichlor-3-äthylpentanol-(2) (Film)

4. Zusammenfassung.

- a) Die Trichlormethylcarbinol-Synthesen wurden erörtert und die Grenzen der einzelnen Verfahren diskutiert.
- b) Bei dem neuen Verfahren von Viehe²¹⁾ - ausgehend von Chloroform und Aldehyden in flüssigem Ammoniak - wurde der Einfluß von Katalysatoren, Konzentrationen, Basen und Lösungsvermittlern untersucht.
- c) Durch Überarbeitung der Methode gelang es, von aliphatischen und aromatischen Aldehyden ausgehend, einen allgemein anwendbaren Syntheseweg zur Herstellung von Trichlormethylcarbinolen zu finden. Die Ausbeuten lagen bei gerad- und ungeradkettigen Aldehyden zwischen 30 und 70 % und bei aromatischen Aldehyden - gleich, ob im Kern Substituenten mit starkem +E- oder -E-Effekt vorhanden sind - zwischen 70 und 98 %.
- d) Die Spaltung von aromatischen Trichlormethylcarbinolen⁸⁾ in Eisessig/Wasser mit Silberacetat wurde nachgearbeitet und auf aliphatische Trichlormethylcarbinole ausgedehnt.
- e) Der Einfluß von Katalysatoren, Lösungsmitteln und Nachbargruppen auf die Verseifungsgeschwindigkeit wurde verfolgt.
- f) Aus Trichlormethylcarbinolen, die in Eisessig/Wasser mit Silberacetat rasch (1/2-10 h) Chlorid abspalten, wurden aus dem Hydrolysat Glyoxale isoliert und identifiziert. Neben den Glyoxalen wurden die entstandenen α -Hydroxysäuren nachgewiesen und charakterisiert.
- g) Der mögliche Reaktionsmechanismus der Glyoxalbildung aus Trichlormethylcarbinolen wurde diskutiert.
- h) Durch Spaltung markierter Trichlormethylcarbinole wurde der Reaktionsweg nach dem von Winstein geprägten $Ar_1^{\ominus}$ -3-Mechanismus gedeutet.

5. LITERATURVERZEICHNIS

- 1) K. Garzarolli-Thurnlach, A. 210, 63 (1881)
- 2) C. Willgerodt, B. 14, 2451 (1881)
- 3) A.G. Fishburn u. H.B. Watson, J.Am.Pharm.Assoc. 28, 491 (1939)
C.A. 33, 2983 (1939)
- 4) J. Jocietz, J.Chim.Russ. 29, 97 (1897), C. 68, I 1013 (1897)
- 5) P. Hébert, B. (4) 27, 45 (1920)
- 6) H. Boessneck, B. 18, 1516 (1885) 20, 3193 (1887)
- 7) A. Dinesmann, Bl. (3) 31, 1252 (1904)
- 8) G. Hesse u. H. Wunderlich, Unveröffentlichte Arbeit (1959)
- 9) Impens, Therap. Monatsh. 17, 533 (1903)
- 10) J.W. Howard u. Stimpert, J.Am.Pharm.Assoc. 14, 487 (1925)
- 11) M. Bodánsky, Pharmazeutische Chemie Tech.Univ. Budapest -
Verlag 10 (1953)
- 12) E. Kaspar u. B. Wiechert, B. 91, 2664 (1958)
- 13) W. Reeve, J.P. Mutchler u. C.L. Liotta, Canad.J.Chem. 44, 575 (1966)
- 14) D. Beke, O. Kovács, I. Fabricius u. I. Lam, Pharmazeut. Zentral-
halle 92, 237 (1953)
- 15) H.J. Bestmann, DAS 1 141 273 (1962)
- 16) S. Mamedov u. Mitarb. RA 169 356 (1965)
- 17) Nissan Chem.Ind.Co.Ltd., JA 13853/66 (1966)
- 18) W. Reeve u. L.W. Fine, J.Org.Chem. 29, 1148 (1964)
- 19) J.H.T. Ledrut u. G. Combes, Ind.chim.belge, 27, 635 (1962)
- 20) J. Ledrut and G. Combes, Ind.chim.belge, 19, 120 (1954)
- 21) H.G. Viehe, E.Franchimont u. P. Valange, B. 96, 426 (1963)
- 22) O. Knöfler u. P. Boessneck, B. 20, 3193 (1887)
- 23) A. Winston, J.C. Sharp, K.E. Atkins u. D.E. Battin, J.Org.Chem. 32,
2166 (1967)
- 24) M.S. Newman and R.M. Layton, J.Org.Chem. 33, 2338 (1968)
- 25) R. Riemschneider, Monatsh. 84, 833 (1953)
- 26) I.G. Farbenind., DRP 573 190 (1930)
- 27) Pensalt Chemicals Corp., E.P. 804 231
- 28) H. Normant et J. Ficini, Bl. 1956, 1441
- 29) J. Colonge et A. Perrot, C.r. 239, 541 (1954)
- 30) M.P. Balfe et W.C. Webber, Soc. 1942, 718

- 31) F.B. Moore, Iowa State College, J. of Science 16, 99 (1941)
- 32) S. Malkiel u. J.Ph. Mason, Am.Soc. 64, 515 (1942)
- 33) A. Baeyer, B. 5, 1094 (1872)
- 34) M. Yasue u. X. Takai, Yakagaku Zasshi 77, 829 (1957) C.A. 52, 1116 f.
- 35) H. Pauly u. . Schanz, B. 56, 979 (1923)
- 36) G. Tokár u. I. Simonyi, Magyar chem. Folyóirat 62, 53 (1956)
- 37) H. Schlenk, B. 85, 901 (1952)
- 38) W. Ried u. H. Keller, B. 89, 2578 (1956)
- 39) W.F. Barthel, P.A. Giang u. S.A. Hall, Am.Soc. 76, 4186 (1954)
- 40) P. Papini, Gazz.Chim.Hal. 80, 855 (1953)
- 41) H.W. Post, J.Org.Chem. 6, 830 (1941)
- 42) I.B. Johns u. R.M. Hixon, Am.Soc. 56, 1333 (1934)
- 43) J. Ledrut u. G. Combes, Bl. 1948, 674
- 44) A.N. Meldrum u. M.G. Bhojraj, J.Indian.chem.Soc. 13, 185 (1936)
- 45) F.D. Chattaway u. E.J.F. James, Soc. 1934, I 109
- 46) C. Braquet-Borgel, C. 250, 1075 (1960)
- 47) W.D. Easterly u. V.R. Rosa, J.Am.Pharm.Assoc. 48, 388 (1959)
- 48) F. Caujolle, P. Couturier u. Mlle. Doumerz, Bl. 1950, 22
- 49) H. Gault u. G. Mennicken, C. 229, 1239 (1949)
- 50) Ch. Moureu u. H. Desmots, Bl. (3) 27, 370 (1902)
- 51) H.G. Viehe, P. Valange, B. 96, 420 (1963)
- 52) M.S. Kharasch, S.C. Kleiger, J.A. Martin u. F.R. Mayo, Am.Soc. 63, 2305 (1941)
- 53) V.W. Floutz, Am.Soc. 67, 1615 (1945), Am.Soc. 65, 2255 (1943)
- 54) E.T. McBee, O.R. Pierce, J.F. Higgins, Am.Soc. 74, 1736 (1952)
- 55) O.R. Pierce, J.C. Siegle u. E.T. McBee, Am.Soc. 75, 6324 (1953)
- 56) P.M. Dean u. W.I. Wolf, Am.Soc. 58, 332 (1936)
- 57) E.T. McBee u. D.D. Meyer, Am.Soc. 77, 83 (1955)
- 58) J. Colonge u. A. Perrot, Bl. 1957, 204
- 59) M. Vilkas, G. Dupont u. R. Dulou, Bl. 1955, 799
- 60) S.W. Chaikin u. W.G. Brown, Am.Soc. 71, 122 (1949)
- 61) A.L. Henne u. R.L. Pelley, Am.Soc. 74, 1426 (1952)
- 62) R.N. Haszeldine, J.Chem.Soc. 1953, 1748
- 63) M. Compon, H. Higgins, L. Macbeth, J. Osborn u. H. Burkett, Am.Soc. 71, 3229 (1949)

- 64) H. Meerwein u. R. Schmidt, A. 444, 221 (1925)
- 65) W. Chalmers, Org.Synth.Coll.Vol. 2, 598 (1943)
- 66) H. Meerwein, G. Hinz, H. Majert u. H. Sönke, J.pr. (2) 147, 226 (1947)
- 67) B. Lombard u. R. Boesch, Bl. 1953, C 23
- 68) E.D. Bergmann, D. Ginsburg u. D. Lavie, Am.Soc. 72, 5012 (1950)
- 69) C. Weizmann, E. Bergmann u. M. Sulzbacher, Am.Soc. 70, 1189 (1948)
- 70) Gy. Gál, G. Tokár, I. Simonyi, Magyar chem.Polyóirat 60, 273 (1954)
- 71) T.B. Aldrich, Am.Soc. 33, 387 (1911)
- 72) J.B. Ekeley, G.J. Klemme, Am.Soc. 46, 1252 (1924)
- 73) G.A. Harrington, U.S.Pat. 2.462.386 (1949) C.A. 43, 3836
- 74) C. Willgerodt, B. 15, 2305 (1882) B. 16, 1585 (1883)
- 75) M. Guédras, Cr. 133, 1011 (1901)
- 76) J. Schwyzer, Die Fabrikation pharmazeutischer u. chem.techn.Produkte Berlin 150, (1931)
- 77) G. Gauquil, Bl. (4) 49, 1202 (1931)
- 78) Chem. Fabriken Dr. Joachim Wiernik & Co., G. Heilner. D.R.P. 515 531 (1931)
- 79) R. Boesch, Bl. 1953, M 1050
- 80) P.P.T. Sah, H.H. Lei u. S. Ma, Science Reports National Tsing Univ.Serie A. 1, 209 (1932), C. 1932, II 3543
- 81) H.L. Haller, Am.Soc. 67, 1601
- 82) H.A. Bruson, W. Niederhauser, T. Riener u. W.F. Hester, Am.Soc. 67, 601 (1945)
- 83) G. Hesse, Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl) 4/2, 118, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1955
- 84) J.W. Howard, G.N. Stephens, Am.Soc. 60, 228 (1938)
- 85) J.W. Howard, I. Castles, Am.Soc. 57, 376 (1935)
- 86) J.W. Howard, Am.Soc. 47, 455 (1925) 48, 774 (1926), 49, 1068 (1928), 57, 2317 (1935)
- 87) N.E. Searle, C.A. 1956, 9448, U.S.Pat. 2.719.865
- 88) Beilstein, 6, 903
- 89) S.J. Cristol, P.L. Harms, Am.Soc. 71, 2875 (1949)
- 90) G. Köbrich, K. Flory, H.R. Merkle, Tetrahedron Letters 15, 973 (1960)
- 91) I. Simonyi, G. Tokár, Magyar chem. Polyóirat 62, 76 (1956)

- 92) O. Neunhoffer u. A. Spange, A. 632, 22 (1960)
93) O. Doebner, L. Segelitz, B. 38, 2733 (1905)
94) G. MoBler, Mh. 29, 583 (1908)
95) H. Gilmann, R.K. Abbott, J.Org.Chem. 8, 224 (1943)
96) E. Victoria, R. 24, 265 (1905)
97) F. Kuntze, Arch.Pharm. 246, 91 (1908)
98) W. Reeve, L.W. Fine, Am.Soc. 86, 880 (1964)
99) F. Calvet, M.N. Mejuto, Soc. 1936, 554
100) A. Bernthsen, F. Muhlert, B. 20, 1543 (1887)
101) J. Hine, A.M. Dowell, Am.Soc. 76, 2688 (1954)
102) J. Hine, Am.Soc. 72, 2438 (1950) 80, 824 (1968), 78, 1406 (1957)
76, 827 (1954)
103) J. Hine, N.W. Burske, Am.Soc. 78, 3337 (1956)
104) J. Hine, Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie,
S. 130, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1960
105) M. Ikawa, K.P. Link, Am.Soc. 72, 4343 (1950)
106) W.E. Doering, A.K. Hoffmann, Am.Soc. 76, 6162 (1954)
107) W.E. Doering, W.A. Henderson, Am.Soc. 80, 5274 (1958)
108) J. Leitich, Öst.Chemiker-Ztg. 61, 164 (1960)
109) W. Kirmse, Ang.Ch. 73, 161 (1961)
110) G. Köbrich, H. Trapp, Z.Naturforschg. 18b, 1125 (1963)
111) G. Köbrich, H.R. Merkle, H. Trapp, Tetrahedron Letters 15, 969 (1965)
112) H. Hoberg, A. 656, 1 (1962)
113) P.J.van der Jagt, W.den Hollander, B.van Zanten, R. 87, 1148 (1968)
114) A. Bèhal, E. Cheay, Ann.Chim. 27, (6) 330
115) F.D. Chattaway, F. Calvet, Soc. 1928, I 1088, Soc. 1928, II 2913
116) F.D. Chattaway, A.A. Morris, Soc. 1927, II 2013
117) F.D. Chattaway, Soc. 1926, II 2720
118) F.D. Chattaway, F.C. Prats, Soc. 1927, I 685
119) S. Lebedew, Beilstein 6, 903, C. 71, II 326 (1900)
120) C.A. Schlenker, H. Voswinckel, A. 422, 111 (1921)
121) W. Miller, J. Spady, B. 18, 3402 (1885), 19, 130 (1886)
122) J.J. Jotsitch, Bl. 34, 329 (1905)
123) F. Mauthner, J.pr.Chem. 110, 125 (1925)

- 124) A. Einhorn, A. 265, 208 (1891)
- 125) A.N. Meldrum, G.M. Vad, J.ind.chem.Soc. 13, 117 (1936)
- 126) G.I. Jotsitch, Bl. 30, 209 (1909), 36, 177 (1904)
- 127) L. Henry, Bl. 36, 180 (1904)
- 128) I.F. Suyver, Bl. 36, 181 (1904)
- 129) R. Riemschneider, Pharmazie 9, 1008 (1951)
- 130) L. Hurry, A.N. Meldrum, J.ind.chem.Soc. 11, 535 (1934)
- 131) P. Pfeiffer, R. Seydel, Z.physik.Chem. 178, 98
- 132) R. Quelet, J. Gavarret, R. Pineau, Bl. 1954, 932
- 133) N.G.S. Coppin, A.W. Titherley, Soc. 105, 32 (1914)
- 134) M. Kleinmann, S. Weinhouse, J.Org.Chem. 10, 562 (1945)
- 135) J.P. Larocca, J.M. Leonhard, W.E. Weaver, J.Org.Chem. 16, 47 (1951)
- 136) R.D. Desai, M.A. Wali, J.ind.chem.Soc. 13, 735 (1936)
- 137) P.Y. Kulkarni, J.ind.chem.Soc. 19, 180, (1942)
- 138) C. Bishoff, B. 7, 628 (1874)
- 139) F. Feist, B. 45, 126 (1912)
- 140) K. Bodendorf, J. Mildner, T. Lehmann, A. 563, 1 (1949)
- 141) R. Moscheles, B. 24, 1803 (1891)
- 142) P. Rabe u. K. Kindler, B. 52, 120 (1919)
- 143) E. Bergmann, M. Sulzbacher, U.S.Pat. 2.446.454, C. 1949, 537
- 144) H. Erlenmeyer, O. Weber, P. Schmidt, G. Küng, Chr. Zinsstag, B. Prijs, Helv. 31, 1141 (1948)
- 145) A. Einhorn, B. 18, 3456 (1885)
- 146) R. Quelet, C. Borgel, R. Durand, C.r. 240, 1900 (1955)
- 147) O. Diels, C. Seib, B. 42, 3 (1909)
- 148) R. Lombard, R. Boesch, Bl. 1953, 733
- 149) J. Ledrut, G. Combes, Bl. 1950, 127
- 150) A. Einhorn, A.W. Gilbody, B. 26, 1414 (1893)
- 151) J. Druey, R.P. Schmidt, U.S.Pat. 2.583.508
- 152) The Pennsylvania Salt Manufacturing Company, E.P. 804.231
- 153) A. Dinesmann, C.r. 141, 201 (1905)
- 154) M.P. Couturier, Bl. 1951, 316
- 155) M. Savariau, C.r. 146, 279 (1908)
- 156) R. Jaquier, Bl. 1950, 35
- 157) C. Mourou, H. Desmots, C.r. 134, 355 (1902)

- 158) J.W. Cornforth, R.H. Cornforth, Soc. 1948, 93
- 159) Ch. Gustavson, Suomen Kem. 18B, 30 (1945) C.A. 41, 109 (1947),
Suomen Kem. 21B, 3 (1948) C.A. 43, 2964 (1949)
- 160) K. Schank, Ang.Ch. 78, 553 (1966), B. 99, 48 (1966)
- 161) R.E. Bowman, A.C. White, W.R.N. Williamson, Soc. 1964, 1086
- 162) V.W. Floutz, Am.Soc. 68, 2490 (1946), Am.Soc. 71, 2859 (1949)
- 163) O. Spengler, U. Pfannenstiel, D.B.P. 475 918
- 164) J.B. Willard, C.S. Hamilton, Am.Soc. 73, 4805 (1951)
- 165) H. Pechmann, B. 20, 2904 (1887)
- 166) J. Colonge, A. Perrot, Bl. 1957, 658
- 167) J.I.G. Cadogan, D.H. Hey, P.G. Hibbert, Soc. 1965, 3939
- 168) H. Murai, J.Agr.Chem.Soc.Japan 23, 35 (1949), C.A. 44, 3470 (1950)
- 169) R.E. Bowman, A. Campbell, E.M. Tanner, Soc. 1963, 692
- 170) D.C. Bishop, W.R.N. Williamson, Soc. 1967, 1827
- 171) H.S. Mosher, J.F. Stevenot, D.O. Kimble, Am.Soc. 78, 4374 (1956)
- 172) F.D. Chattaway, R.J.K. Muir, Soc. 1934, 701
- 173) C. Engler, E. Wöhrle, B. 20, 2201 (1887)
- 174) N.W. Hirwe, J.S. Deshpande, Pr.indian Acad. 13, 275 (1941)
- 175) R. Quelet, C.B. Borcel, C.r. 246, 1566 (1958)
- 176) Buu-Hoi, N. Hoá, P. Jacquignon, N.H. Khoi, C.r. 230, 662 (1950)
- 177) R. Riemschneider, Monatsber. 84, 1228 (1953)
- 178) B.R. Brown, D.L. Hammick, R. Robinson, Soc. 1950, 780
- 179) J. Walker, Soc. 1947, 1684
- 180) R.B. Woodward, E.C. Kornfeld, Am.Soc. 70, 2508 (1948)
- 181) J.H.T. Ledrut, U.S.Pat. 2.622.086, C.A. 47, 10 557 (1953)
- 182) R. Hall, Soc. 1957, 4845
- 183) K. Matsumura, M. Ito, Am.Soc. 77, 6671 (1955)
- 184) D. Woodcock, Soc. 1949, 203
- 185) C. Mannich, F.L. Halm, B. 44, 1542 (1911)
- 186) C.T. Bahner, M.D. Pickens, D. Pickens, W.K. Easley, Am.Soc. 72,
2266 (1950)
- 187) W.A. Jacobs, M. Heidelberger, J.biolog.Chem. 20, 685 (1915),
20, 659 (1915)
- 188) J. Hine, N.W. Burske, M.Hine, P.B. Langford, Am.Soc. 79, 1406 (1957)
- 189) J. Hine, R. Butterworth, P.B. Langford, Am.Soc. 80, 819 (1958)
- 190) A.T. Nielsen, W.F. Houlihan, Org.Reaktionen 16, 13

- 191) W.E. Parham, E.E. Schweizer, Org.Reaktionen 13, 55
- 192) E. Müller, Neue Anschauungen der org. Chemie 2. Aufl. 484, Springer-Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg 1957
- 193) O. Bayer, Methoden der org. Chemie Houben-Weyl 7/1 329, G. Thieme-Verlag Stuttgart 1955
- 194) A. Kötz, J.prakt.Chem. 90, 297 (1914)
- 195) E. Pfeil, H. Stache u. F. Lömker, A. 623, 74 (1959)
- 196) A. Einhorn, P. Lehnkering, A. 246, 160 (1888)
- 197) D.C. Kundiger, E.A. Ikenberry, E.B.W. Ovist, J.G. Peterson, C.R. Dick, Am.Soc. 82, 2953 (1960)
- 198) F. Sachs, E. Appenzeller, B. 41, 97 (1908)
- 199) H. Pauly, L. Strassberger, B. 62, 2279 (1929)
- 200) P. Müller, Helv. 29, 1560 (1946)
- 201) S.J. Angyal, Org. Reaktionen 8, 197
- 202) G. Fodor, Ö. Kovács, T. Mecher, Acta chim.Acad.Sci.hung. 1, 395 (1951)
- 203) R.L. Wain, A.E. Martin, Nature (London) 159, 68 (1947)
- 204) K. Brand, A. Busse-Sundermann, B. 75, 1819 (1942)
- 205) G.A. Hunold, E. Döhning, Die Pharmazie 3, 167 (1948)
- 206) S. Archer, U.S.Pat. 2.822.407
- 207) F. Weygand, H.J. Bestmann, B. 90, 1230 (1957)
- 208) O.K. Neville, Am.Soc. 70, 3499 (1948)
- 209) E.B. Ayres, C.R. Hauser, Am.Soc. 65, 1095 (1943)
- 210) E. Franzen, B. 88, 1361 (1955)
- 211) H. Haakh, A. Smola, Österr.P. 141 159, C. 106, 439 (1935)
- 212) W.E. Doering, T.I. Taylor, E.F. Schoenewaldt, Am.Soc. 77, 455 (1943)
- 213) N. Rabjohn, Org.Reaktionen 5, 331
- 214) P. Mayer, Bio.Z. 174, 420 (1926)
- 215) C. Neuberg, M. Kobbel, Bio.Z. 299, 433 (1930)
- 216) C. Neuberg, C. Ostendorf, Bio.Z. 279, 459 (1935)
- 217) C. Neuberg, E. Hofmann, Bio.Z. 206, 225
- 218) N. Kornblum, J.W. Powers, G.J. Anderson, W.J. Jones, H.O. Larson, O. Levand u. W.M. Weaver, Am.Soc. 74, 6562 (1957)
- 219) R. Jacob, Bl. 7, 583 (1940)
- 220) A. Kirrmann, P. Duhamel, R. Nouri-Bimorghi, A. 691, 33 (1966)
- 221) L. Ach, E. Schick, Boehringer+Sohn, DRP 496 646 (1925)
- 222) L. Mauri, D. Nardi, Pharmaco (Ed.P) 18, 651 (1963)

- 223) N. Kornblum, H.W. Frazier, Am.Soc. 88, 865 (1966)
- 224) F. Klages, Lehrbuch, Bd.2, Gruyter-Verlag 1954, S. 282
- 225) E. Fittig, A. 110, 97 (1859), 114, 54 (1860)
- 226) W. Wheland, Adv.org.Chem. S. 451 (1949)
- 227) B.B. Feofilakton, Z.allg.Chem. 8, 1492 (1938)
- 228) E.R. Alexander, Principles of ionic organic reactions III
N.Y. Wiley (1950)
- 229) C.K. Ingold, Str.Soc. 1953, 2845
- 230) C.K. Ingold, Structure and mechanism in organic Chemistry S. 474,
London, BELL (1953)
- 231) C.W. Porter, Molecular rearrangements III N.Y. Chemical
Catalog Co. (1928)
- 232) W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie I, S.314
Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft (1952)
- 233) E.S. Wallis, J.F. Lane, Organ.Reactions 3, 267 (1947)
The Hofman-reaction
- 234) P.A.S. Smith, Org.Reactions 3, 337 (1947) The Curtius-reaction
- 235) H.L. Yale, Chem.Reviews 33, 242 (1943) The Lossen-reaction
- 236) P. Walden, B.32, 1848 (1899)
- 237) H. Meerwein, K.van Emster, B.55, 2500 (1922)
- 238) H. Meerwein, A. 435, 214 (1924), 453, 16 (1927)
- 239) E.D. Hughes, C. K.Ingold, u.A.D. Scott, Soc. 1937, 1271
- 240) I. Roberts, G.E. Kimball, Am.Soc. 59, 947 (1937)
- 241) S. Winstein, H.J. Lucas, Am.Soc. 61, 1576, 2845 (1939)
- 242) S. Winstein, R.E. Buckles, Am.Soc. 64, 2780 (1948)
- 243) S. Winstein, E. Grunwald, Am.Soc. 70, 828 (1948), 70, 821 (1948)
- 244) S. Winstein, E. Grunwald u. R.E. Buckles, Am.Soc. 70, 816 (1948)
- 245) G.M. Borodina, N.M. Belenkaja, C.47,
- 246) S. Winstein, B.K. Morse, Am.Soc. 74, 1133 (1952)
- 247) S. Winstein, Am.Soc. 74, 1113 (1952)
- 248) W. Lwowski, Ang.Ch. 70, 483 (1958)
- 249) D.J. Cram, Am.Soc. 71, 3863, 3875, 3883 (1949), 74, 2129 (1952)
- 250) P.D. Bartlett, Nonclassical Ions Preface, S.U.N.Y. - Amsterdam
W.A. Benjamin Inc. 1965
- 251) S. Winstein, C.R. Lendegren, H. Marshall, L.L. Ingraham,
Am.Soc. 75, 147 (1953)

- 252) I. Dostrovsky u. E.D. Hughes, Soc. 157, 154 (1946)
- 253) T.P. Nevell, E. deSalas, C.J. Wilson, Soc. 1939, 1188
- 254) S. Winstein, R. Baird, Am.Soc. 79, 756 (1957)
- 255) R. Baird, S. Winstein, Am.Soc. 79, 4238 (1957)
- 256) G.F. Koser, W.H. Pirkle, J.Org.Chem. 32, 1992
- 257) L. Ebersson, S. Winstein, Am.Soc. 87, 3506 (1965)
- 258) G.A. Oláh, C.U. Pittmann, Am.Soc. 87, 3509 (1965)
- 259) G.A. Oláh, E. Namonworth, M.B. Comisarow, B. Ramsey, Am.Soc. 89, 711 (1967)
- 260) N. Zelinsky, J. Zelikow, B. 34, 3249 (1901)
- 261) W. Hückel, A. 711, 1 (1968), J.prakt.Chem. 28, 27 (1965)
J.prakt.Chem. 32, 326 (1966) Die Entwicklung der Hypothese vom nichtklassischen Ion, Springer-Verlag Heidelberg 1968
- 262) H.C. Brown, K.J. Morgen, F.J. Chloupek, Am.Soc. 87, 2137 (1965)
- 263) H.C. Brown, R. Bernheimer, C.J. Kim, S.E. Scheppele, Am.Soc. 89, 370 (1967)
- 264) H.C. Brown, R. Bernheimer, Am.Soc. 87, 1220 (1965)
- 265) J.E. Nordlander, W.G. Deadman, Tetrahedron Letters 45, 4409 (1967)
- 266) S. Winstein, L.L. Ingraham, Am.Soc. 77, 1738 (1955)
- 267) W.S. Emerson, E.P. Agnew, Am.Soc. 67, 518 (1945)
- 268) B. Helferich, W. Schaefer, Org.Synth.Coll.Vol. 1 147
- 269) H.W. Rosenmund, B. 51, 585 (1918), 54, 425 (1921)
- 270) C. Weygand, W. Meusel, B. 76, 503 (1943)
- 271) W. Borsche, C. Walter, B. 59, 466 (1926)
- 272) B. Nouri-Bimarghi, Bl. 11, 3178 (1965)
- 273) R. Criegee, P. Dimroth, K. Noll, R. Simon, C. Weiss, B. 90, 1070 (1957)
- 274) R. Stroh, Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl) 5/3 S. 874 Georg Thieme-Verlag, Stuttgart (1956)
- 275) G. Brauer, Handbuch der praep.-Anorg. Chem. I, 315, F. Enke-Verlag, Stuttgart (1960)
- 276) I. Bloch, F. Höhn, DRP 214 888
- 277) R. Mayer, S. Scheithauer, B. 98, 829 (1965)
- 278) W. Broser, D. Bahn, B. 100, 3472 (1967)
- 279) D.F. Hoeg, D.I. Lusk, A.L. Crumbliss, Am.Soc. 87, 4147 (1965)
- 280) G. Oláh, B. 89, 862 (1956)

- 281) R.N. Haszeldine, Chem.Soc. 1952, 4259, Nature 168, 1028 (1961)
- 282) N.J. Toivonen, Suomen Kemistilicht 9, 75 (1936)
- 283) G. Komppa, G.A. Nyman, A. 535, 252 (1938)
- 284) K.D. Gundermann, Ang.Ch. 75, 1194 (1963)
- 285) N.R. Slobodkin, N. Kharasch, J.org.chem. 25, 866 (1960),
Am.Soc. 82, 5837 (1960)
- 286) W.E. Parham, L.J. Czuba, Am.Soc. 90, 4030 (1968)
- 287) R. Hulsger, E. Rauenbusch, G. Seidl, I. Wimmer, A. 671, 41 (1964)
- 288) G.O. Oláh, M. Bollinger, Am.Soc. 89, 4744 (1967)
- 289) G.A. Oláh, C.U. Pittmann, E. Namonworth, M.B. Comisarow,
Am.Soc. 88, 5571 (1966)
- 290) C.J. Collins, W.A. Bonner, Am.Soc. 77, 92 (1955)
- 291) S. Winstein, B.K. Morse, E. Grunwald, H.W. Jones, J. Corse,
D. Trifan, H. Marshall, Am.Soc. 74, 1127 (1952)
- 292) S. Winstein, R. Heck, Am.Soc. 78, 4801 (1956)
- 293) A.H. Fainberg, S. Winstein, Am.Soc. 78, 2763 (1956), 78, 2780 (1956)
- 294) S. Winstein, G.C. Robinson, Am.Soc. 80, 169 (1958)
- 295) R. Baird, S. Winstein, Am.Soc. 85, 576 (1963)
- 296) S. Winstein, K.C. Schreiber, Am.Soc. 74, 2165 (1952)
- 297) D.J. Cram, Am.Soc. 86, 3767 (1964)
- 298) D.J. Cram, A.A. Elhafez, Am.Soc. 76, 28 (1954)
- 299) D.J. Cram, H.L. Nyqvist, F.A.A. Elhafez, Am.Soc. 79, 2876 (1957)
- 300) M. Hanack, H.J. Schneider, Ang.Ch. 79, 709 (1967)
- 301) P.R. Story, M. Saunders, Am.Soc. 84, 4876 (1962)
- 302) G. Tokár, Gy. Gál u. I. Simonyi, Acta chim.Acad.Sci.hung. 15,
375 (1956)
- 303) I. Simonyi, G. Tokár, Gy. Gál, Magyar chem. Polyóirat 60, 97 (1954)

L e b e n s l a u f

Am 5. Januar 1931 wurde ich in Nyirbogađany/Ungarn als Sohn des Kaufmanns Bertalan Juhász und seiner Ehefrau Borbála geb. Bodzás geboren.

Von 1937 bis 1941 besuchte ich die Volksschule in Budapest. Anschliessend trat ich in das Staatliche Toldy Ferenc-Realgymnasium ein, welches ich im Jahre 1949 mit dem Abitur verließ. Von September 1949 bis Oktober 1950 praktizierte ich in der Pharmazeutischen Fabrik Chinoïn in Budapest.

Im Wintersemester 1950 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Technischen Universität Budapest. Die Diplomchemiker-Vorprüfung legte ich im August 1952 ab und die Diplom-Hauptprüfung bestand ich im Dezember 1955. Von diesem Zeitpunkt ab bis Juni 1956 war ich wiederum bei der Pharmazeutischen Fabrik Chinoïn in Budapest tätig. Ab Juli 1956 arbeitete ich im Kunstseidenwerk Premnitz in Ost-Deutschland auf dem Gebiet der Polyesterfasern.

Seit Juni 1957 bin ich bei der Chemischen Fabrik von Heyden AG in Regensburg beschäftigt, wo ich von 1957 bis 1959 die Katalytische Versuchsanlage (8 Beschäftigte) und von 1959 bis 1967 den Fluorkohlenwasserstoff-Betrieb (24 Beschäftigte) leitete.

Seit 1968 bin ich Abteilungsleiter für die chemisch-technische Produktion (150 Beschäftigte).

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
